Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

159. BAND, 1. HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 26. NOVEMBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 159 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen — Seite

Dresia, H., und **R. Beckmann,** Radiologische Schnellbestimmung von Kalium mit dem Geiger-Müller-Zählrohr in Lösungen. Mit 9 Textabbildungen 1

Bohnstedt, U., und **R. Budenz,** Halbmikroverfahren zur photometrischen Phosphorbestimmung besonders in Stählen und Isolierungsrückständen. Mit 2 Textabbildungen 12

Martens, G., und **K. Schwarz,** Über die komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Mangan nebeneinander 22

Riedel, K., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 4. Mitteilung: Die Bestimmung des Kupfers 25

Flaschka, H., und **A. Soliman,** Triäthylentetramin (Trien) als analytisches Reagens. II. Photometrische Titrationen von Kupfer neben anderen Metallen. Mit 2 Textabbildungen 30

Günzel, Ch., Zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden des Roten Fingerhutes (Digitalis purpurea L.). Mit 1 Textabbildung 36

Pietsch, R., Die Fällung von Uran mit Kakodylsäure 37

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

159. BAND

MIT 90 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1957/58

Seite

Khalifa, H., and **A. M. Daess,** Electrometric Titrations with the Gold Electrode. With 5 Figures in the text 272

Kolšek, J., N. Novak und **M. Perpar,** p-Dimethylaminobenzaldehyd als Reagens zur Charakterisierung primärer aromatischer Amine. Mit 1 Textabbildung 113

Lassner, E., und **R. Scharf,** Die Maskierung von Uran(VI) bei komplexometrischen Titrationen (pH 10) 212

Lilie, H., Wismutbestimmung in Blei und Zinn durch extraktive Abtrennung mit Thionalid 196

Lydersen, D. L., und **M. Opem,** Zur Wasserdampfdestillation von Ammoniak aus Bodenextrakten 339

Malhotra, O. P., and **V. D. Anand,** Estimation of Dichlor-Acetaldehyde . . 285

Martens, G., und **K. Schwarz,** Über die komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Mangan nebeneinander 22

Michal, J., E. Pavlíková und **J. Zýka,** Die Verwendung von Merkupral für die photometrische Bestimmung von kleinen Quecksilbermengen in Erzen. Mit 4 Textabbildungen 321

Molnár, L. G., L. Szekeres und **M. Zergényi-Balásfalvy,** Arsenometrische Bestimmung von Formaldehyd, Ameisensäure, Bromat und Eisen(II) . . 161

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part VIII 287

Neeb, R., Der mikrochemische Nachweis des Iridiums, Palladiums und Platins mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. VII. Mit 7 Textabbildungen 401

Pietsch, R., Die Fällung von Uran mit Kakodylsäure 37

Pietsch, R., Urantrennungen mit Kakodylsäure. Mit 2 Textabbildungen . . 343

Pirtea, Th. I., und **G. Mihail,** Eine neue mikrogewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium 205

Rao, M. Nageswara, and **Bh. S. V. Raghava Rao,** Estimation of Uranium. Part II. A Spectrophotometric Study. With 2 Figures in the text . . . 356

Riedel, K., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 4. Mitteilung. Die Bestimmung des Kupfers 25

Riedel, K., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 5. Mitteilung. Die Bestimmung des Eisens 110

Sant, B. R., and **E. Thomas Varkey,** Gravimetric Estimation of Bismuth as Bismuthyl Dichromate 425

Sant, B. R., and **E. Thomas Varkey,** Determination of Bismuth by Selenious Acid 427

Schlierf, H., Serienmäßige Trennung von Stoffgemischen durch Flüssigkeitschromatographie an Säulen. Mit 2 Textabbildungen 118

Singh, E. J., and **A. K. Dey,** Chromatographic Study of Metal Ammines . . 290

Singh, E. J., and **A. K. Dey,** Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part I. Complex Cuprioxalate 332

Spacu, P., und **C. Gheorghiu,** Eine mikrogravimetrische Methode für die Bestimmung des Molybdäns allein und in Gegenwart anderer Elemente . . 209

Specker, H., E. Jackwerth und **H. Hartkamp,** Vergleichende Untersuchungen zur Genauigkeit photometrischer und chemischer Analysenverfahren . . 165

Srinivasulu, K., D. Purushottam and **Bh. S. V. Raghava Rao,** Haematein as a Reagent for Thorium, Zirconium und Uranium. With 3 Figures in the text 406

Szekeres, L., und **E. Bakács-Polgár,** Schnellbestimmung von Alkalihydrogencarbonaten in Gegenwart von Alkalicarbonaten mit einem Fällungsverfahren 414

Seite

Szekeres, L., E. Sugár und **É. Pap,** Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. I. Über die bromatometrische Bestimmung von Verbindungen des Arsens (III) und des Antimons(III) 418

Tandon, J. P., and **R. C. Mehrotra,** Studies in Bivalent Chromium Salts. Part III. Standardisation of Chromous Sulphate Solution against Common Oxidising Agents 353

Tandon, J. P., and **R. C. Mehrotra,** Studies in Bivalent Chromium Salts. Part IV. Determination of Persulphate, Hydrogen Peroxide and Dissolved Oxygen in Water 422

Witzmann, H., und **H. K. Müller-Buschbaum,** Hochreinigung von Borsäure durch Ionenaustauscher, insonderheit zur Darstellung von Boratluminophoren 348

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Systematische Fehler bei spektrometrischen Fluorescenzmessungen (C. Chechan, R. Audran und A. Verain) 41

Analyse von Metallen in Mehrkomponentengemischen mittels der selektiven Röntgenabsorption (R. E. Barieau) 42

Spektralphotometrische Anordnung (G. Junghähnel) 42

Vergleichsmessungen mit verschiedenen Colorimetern und Photometern (H. Pohl; H. Pohl) 43

Infrarotspektroskopie (I. Kössler und J. Vodehnal; A. Berton und M. Ceccaldi) 43

Gaschromatographie (A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und G. W. A. Rijnders; J. Janák, M. Nedorost und V. Bubeníková; S. A. Greene und H. E. Roy; W. C. Percival; N. H. Ray; H. W. Patton, J. S. Lewis und W. I. Kaye; D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck und F. H. Burrows; F. H. Pollard und C. J. Hardy; A. T. James; A. T. James und A. J. P. Martin; A. T. James und A. J. P. Martin) 44

Papierchromatographie (K. Macek und J. Hacaperková; H. H. Brownell, J. G. Hamilton und A. A. Casselman; V. Peg und L. Parellada; F. H. Burstall; R. J. Magee und J. B. Headridge; C. C. Miller und R. J. Magee; H. H. Barber und I. M. Kolthoff; T. Barnabas und J. Barnabas; T. Barnabas u. Mitarb.; E. von Arx und R. Neher). Mit 1 Textabbildung 48

Papierelektrophorese (G. Hoxter, B. L. Wajchenberg und R. Mungioli; G. Hoxter und R. Mungioli; Th. Wieland und G. Pfleiderer; Th. Wieland und G. Pfleiderer; C. Hanot; M. Macheboeuf). Mit 1 Textabbildung . . 52

Polarographie (V. F. Gaylor, A. L. Conrad und J. H. Landerl; V. F. Gaylor, A. L. Conrad und J. H. Landerl; F. Baumann und I. Shain; S. W. Smith und J. K. Taylor; A. Rylich; D. R. Curry und J. T. King-Cox; D. J. Ferrett, G. W. C. Milner, H. I. Shalgosky und L. J. Slee). Mit 3 Textabbildungen. 53

Titrationsmethode mit polarisierten Platinelektroden („Polarovoltrie") (W. Walisch; J. E. Dubois und W. Walisch; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; J. E. Dubois und W. Walisch) 56

Hochfrequenztitrationen (M. Masui; M. Masui) 56

Anwendungsmöglichkeiten der Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Aceton (R. Montequi, A. Doadrio und M. Fernandez Santiso) 57

Thermochemische Titrationen (J. Jordan und T. G. Alleman; H. W. Linde, L. B. Rogers und D. N. Hume) 129

Bestimmung des Reinheitsgrades organischer Verbindungen (K. L. Nelson) 129

Methylisobutylketon als vielseitiges Lösungsmittel für potentiometrische Neutralisationsreaktionen (D. B. Bruss und G. E. A. Wyld; G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld) 130

Seite

Metallfällungen mit Mono- und Diphenylarsinsäure (R. Pietsch; H. Bart) . . 130
Synthese von Dithizonderivaten und deren Anwendung in der analytischen Chemie (S. Takei und K. Shibuya) 131
Eigenschaften der Oxaldihydroxamsäure (S. H. Dar und A. K. Das Gupta; D. Monnier und C. Jegge) 131
Ringofenverfahren (H. Weisz; L. Serrano-Berges; H. Weisz) 131
Chronopotentiometrische Analyse in geschmolzenem Lithiumchlorid-Kaliumchlorid (H. A. Laitinen und W. S. Ferguson; P. Delahay und G. Mamantov; C. N. Reilley, G. W. Everett und R. H. Johns) 131
Extrapolationsverfahren für die photometrische Titration schwacher Basen in wäßriger und nichtwäßriger Lösung (C. Rehm und T. Higuchi; T. Higuchi, C. Rehm und Ch. Barnstein) 132
Komplexometrische Titrationen zweiwertiger Metalle im Anschluß an eine Kupferronabtrennung der störenden drei- oder vierwertigen Metalle (J. S. Fritz, M. J. Richard und A. S. Bystroff; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach) 133
Verbesserung des jodometrischen Endpunktes bei Gegenwart von Chrom(III) (A. Viswanathan und S. Gireesan) 133
Titrationen unter Verwendung von Vanadium(II)-salzlösungen (C. M. Ellis und A. I. Vogel). Mit 1 Textabbildung 133
Nachweisreaktionen mittels gekoppelter Katalyse (T. Braun; L. Szebellédy und M. Bártfay) 135
Bestimmung von Korrosionsprodukten und Zusätzen in der Uransalzlösung von homogenen Reaktoren (A. D. Horton, P. F. Thomason und M. T. Kelley). Mit 1 Textabbildung 135
Bestimmung der totalen absoluten Aktivität von kleinen radioaktiven Präparaten auf Filterpapier (P. T. Wagner, L. R. Pollack und C. G. Donahoe jr.; A. D. Suttle jr. und W. F. Libby) 136
Gerät zur Differential-Thermoanalyse (P. D. Garn und S. S. Flaschen) . . 136
Zentrifugieraggregat zur Herstellung von festen radioaktiven Präparaten durch Filtration (F. Bronner und N. A. Jernberg) 137
Capillarküvetten (O. G. Koch). Mit 1 Textabbildung 137
Wasserstoff-Stickstoff-Coulometer (J. A. Page und J. J. Lingane). Mit 1 Textabbildung 137
Büretteneinrichtung für Spezialtitrationen (W. J. Kirsten). Mit 1 Textabbildung. 138
Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten (K. Eder). Mit 1 Textabbildung 139
Spektralanalyse (K. Kimura und K. Saito; H. Specker und H. Hartkamp; A. Stetter und H. Exler) 215
Gaschromatographie (S. A. Greene; P. Whatmough) 216
Chromatographie (G. B. Heisig und F. H. Pollard; H. ven Horst, V. Jurkovich und Y. Carstens; G. G. Blake; G. G. Blake; G. Zweig und S. L. Hood; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; J. E. Philip und J. R. Schenck). Mit 2 Textabbildungen 217
Papierelektrophorese (W. Teichmann und G. Schmidt; M. Girard und F. Rousselet). Mit 1 Textabbildung 219
Polarographie (K. Schwabe; K. Schwabe; K. Schwabe; P. V. Peurifoy und W. G. Schrenk; P. Arthur, J. C. Komyathy, R. F. Maness und H. W. Vaughan). Mit 1 Textabbildung 220
Einfluß von verschiedenen Faktoren auf die elektrolytische Abscheidung von Metallspuren (H. Coriou, J. Huré und J. Coursier) 221
Säure-Base-Titration in Essig-Ameisensäure-Gemischen (A. M. Škodin, L. I. Karkuzaki und M. T. Chimenko; O. Tomíček und P. Vidner) 222
Chromoxanfarbstoffe (Phenolcarbonsäuren der Triphenylmethan-Reihe) als Indicatoren bei komplexometrischen Titrationen (I. S. Mustafin und E. A. Kaškovskaja) 222
Titrationen mit Kaliumcyanidlösung (J. Doležal, V. Simon und J. Zýka) 223
Sulfosalicylsäure als Maskierungsmittel (M. Ishibashi, T. Tanaka und T. Kawai; T. Tanaka; T. Tanaka) 223

Seite

Photometrische Bestimmung von Metallen nach Extraktion ihrer Komplexe mit organischen Lösungsmitteln (E. Sudô; E. Sudô; E. Sudô; E. Sudô) 224
Thermowaage mit automatischer Anzeige (G. Groot und V. H. Troutner; P. D. Garn) 225

II. Analyse anorganischer Stoffe

Titration des bei der Jodometrie von Wasserstoffperoxyd ausgeschiedenen Jods mittels arseniger Säure (B. R. Sant; G. S. Deshmukh und B. R. Sant; B. R. Sant) 57
Kalium (R. Montequi, A. Doadrio und C. Serrano; H. Flaschka, A. M. Amin und A. Holasek; H. Flaschka und H. Abdine; R. Montequi, A. Doadrio und M. Fernandez Santiso) 57
Nachweis geringer Mengen von Kupfer (M. Fujimoto; M. Fujimoto) 58
Quantitative Fällung von Kupfer, Quecksilber und Cadmium (T. Akiyama, M. Fujita, M. Fujiwara und K. Kawashima) 58
Silber (S. J. Gedansky und L. Gordon) 58
Amperometrische Bestimmung sehr kleiner Zink- und Kupfermengen (A. P. Vojlošnikova, M. T. Kozlovskij und O. A. Songina) 59
Colorimetrische Bestimmung von Quecksilber(II) (T. Kato, S. Takei und A. Okagami) 59
Bestimmung geringer Bormengen (D. F. Kuemmel und M. G. Mellon; K. Andress und W. Topf) 60
Nachweis von Bor, Germanium, Niob und Tantal (V. Patrovský) 60
Nachweis von Aluminium (F. Feigl und D. Goldstein) 61
Trennung von Aluminium und Phosphat (V. A. Achvonen) 61
Seltene Erden (Spedding, Powell und Whellwright; J. K. Marsh; G. W. Smith und F. L. Moore) 62
Leuchtreaktion auf Zinn (P. Renaud; Z. Tamura und K. Kawahara) . . . 62
Heterometrische Bestimmung von Blei (M. Bobtelsky und R. Rafailoff) . . 62
Colorimetrische Mikrobestimmung von Zirkonium (K. Kimura und H. Sano) 63
Nachweis geringer Mengen von Wismut (M. Fujimoto, M. Fujimoto) . . . 63
Bestimmungsverfahren für Natriumhyponitrit in Gegenwart von Nitrit, Nitrat und Carbonat (V. T. Oza; T. M. Oza und N. L. Dipali) 139
Maßanalytische Bestimmung von Nitrat (F. Krejčí und L. Kacetl) 140
Phosphor (E. Cadenas; B. L. Horecker, T. S. Ma und E. Haas; I. Berenblum und E. Chain; S. Zechner; U. Fernlund und S. Zechner; U. Fernlund, S. Zechner und R. Olofsson) 140
Arsen (E. A. Butler und E. H. Swift; J. P. Mehlig und T. P. Marsh; M. Daniels) 141
Bestimmung von Protaktinium durch Gamma-Spektroskopie (M. L. Salutsky, M. L. Curtis, K. Shaver, A. Elmlinger und R. A. Miller) 142
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Thiosulfat (B. Sörbo) 142
Mikrocolorimetrische Bestimmung von Sulfat (T. Kiba u. Mitarb.; T. Kiba und I. Kishi) 142
Nachweis von Sulfat, Barium und Calcium (J. Zimmermann, E. Krogh-Svendsen und F. Reimers; F. Reimers und K. R. Gottlieb) 143
Absorptiometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Uran mittels des Uran(IV)-Thoronolkomplexes (J. K. Foreman, C. J. Riley und T. D. Smith) 144
Spektralphotometrische Bestimmung sehr kleiner Rheniumkonzentrationen (V. W. Meloche, R. L. Martin und W. H. Webb; V. M. Peskova und M. I. Gromova; E. E. Malouf und M. G. White) 144
Eisen (M. Ziegler, O. Glemser und N. Petri; M. Ziegler, O. Glemser und N. Petri; M. Ziegler, O. Glemser und N. Petri; M. Ziegler, O. Glemser und N. Petri; M. Ziegler, O. Glemser und E. Preisler) 145
Nachweis geringer Mengen von Nickel (M. Fujimoto; F. Feigl) 146
Platinmetalle (A. G. Wain, P. G. M. Brown und J. M. Fletcher; S. B. Knight, R. L. Parks, S. C. Leidt und K. L. Parks; N. C. Sogani und S. C. Bhattacharyya) 147

Seite

Flammenphotometrische Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien (S. Ikeda; S. Ikeda) 295
Gleichzeitige Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium (W. A. Stuart, M. Simpson und W. H. Hardwick) 295
Empfindlichkeit des Kaliumnachweises mit Natriumtetraphenyloborat (A. M. Amin) 296
Kupfer (T. J. Lane, J. V. Quagliano und E. Bertin) 296
Verwendung des Natriumrhodizonats zum Nachweis von Silber, Blei und Eisen (A. K. Mukherji und A. K. Dey) 296
Beryllium (L. P. Adamovič und T. U. Kravčenko) 297
Calcium (F. Adams und R. D. Rouse) 297
Quecksilber (E. P. Parry; Ch. Cimerman und S. Frenkel; Ch. Cimerman u. Mitarb.) 297
Seltene Erden (P. M. Poljakov und A. K. Rusanov) 298
Thallium (M. Kovařík und M. Moučka; W. W. Wendlandt) 299
Cyanid (J. Brandštetr und S. Kotrlý) 300
Bestimmung von Zinn, Blei, Antimon, Wismut und Cadmium in Titan, Zirkonium, Tantal und Niob (Š. G. Melamed und A. M. Saltikova) 300
Blei (Ju. I. Usatenko und M. A. Vitkina) 300
Fluorimetrische Zirkoniumbestimmung mit Morin (R. A. Geiger und E. B. Sandell) 301
Thorium (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 302
Polarographische Bestimmung von Ammoniak und Äthylendiamin (C. J. Nyman und R. A. Johnson) 303
Colorimetrische Bestimmung von Phosphat und Kieselsäure (A. K. Babko und L. M. Jevtušenko) 303
Maßanalytische Bestimmung von 3wertigem Antimon (S. Khatun und M. H. Khundkar; J. A. Kitchener, A. Liberman und D. A. Spratt) 303
Oxydimetrische Bestimmung von 4wertigem Vanadium (M. Kiboku) . . . 304
Volumetrische Sulfatbestimmung (F. Kenny, R. B. Kurtz, I. Beck und I. Lukosevicius; F. Kenny und R. B. Kurtz) 304
Uran (G. A. Stoner und H. L. Finston) 304
Polarographische Reduktion von Chloriten und Bromaten (R. Curti und S. Locchi) 305
Eisen (F. Feigl und A. Caldas; E. B. Buchanan jr. und W. Wagner; O. Manoušek) 305

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Analyse von ^{14}C-markierten Verbindungen durch nasse Verbrennung (J. Rutschmann und W. Schöniger; R. C. Anderson, Y. Delabarre und A. A. Bothner-By; D. D. van Slyke, J. Plazin und J. R. Weisiger; J. Rutschmann; W. Bernstein und R. Balletine) 226
Einfacher Druckregler für die C-H-Mikroanalyse (K. Eder). Mit 1 Textabbildung 227
Stickstoffbestimmung (J. González-Carreró, O. Carballido-Ramallo und F. Gómez-Vigide; F. L. Schaffer und J. C. Sprecher; F. C. Koch und T. L. McMeekin; K. Eder). Mit 1 Textabbildung 227

2. Qualitative und quantitative Analyse

Nachweis, Identifizierung und indirekte Bestimmung einiger niederer, aliphatischer sekundärer und tertiärer Alkohole im Mikromaßstab (M. Jureček, O. Chládek, R. Chládková, M. Souček und B. Srpová) 228
Trennung von Alkohol- und Fettsäuregemischen durch thermische Diffusion (C. W. Blessin, C. B. Kretschmer und R. Wiebe; A. L. Jones und E. C. Milberger) 229
Potentiometrische Bestimmung von Mercaptanen (J. H. Karchmer) 229

Seite

Papierchromatographie von Thiolen (C. A. Price und C. W. Campbell) . . . 230
Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Alk-2,4-dienale (D. A. Forss, E. A. Dunstone und W. Stark; D. A. Forss, E. A. Dunstone und W. Stark) . . . 231
Quantitative photometrische Bestimmung des Formaldehyds neben Hexamethylentetramin (W. Diemair und A. Heiligenthal; P. Trendelenburg; T. Sabalitschka und C. Harnisch) . . . 231
Trennung und Bestimmung der Carbonsäuren (R. Raveux und J. Bové; J. Bové und R. Raveux; R. J. Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf) 231
Bestimmung von geradkettigen Fettsäuren (H. P. Kaufmann) . . . 233
Bestimmung papierchromatographisch getrennter langkettiger Carbonsäuren (A. Seher; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) . . . 233
Identifizierung der einzelnen Komponenten in Gemischen langkettiger, unverzweigter Fettsäuren (R. A. Meiklejohn, R. J. Meyer, S. M. Aronovic, H. A. Schuette und V. W. Meloche) . . . 234
Photometrische Bestimmung von Essigsäureanhydrid und verwandten Verbindungen (H. F. Liddell und B. Saville) . . . 234
Bestimmung von Natriumlaurat in Natrium-N-Lauroylsarcosinat (D. C. Cullum) . . . 235
Neuere Entwicklung in der Untersuchung von Fetten durch IR-Spektroskopie (H. J. Hediger) . . . 235
Trennung und Bestimmung von cyclischen Iminosäuren (K. A. Piez, F. Irreverre und H. L. Wolff; K. A. Piez) . . . 235
Derivative Polarographie von Kohlenhydraten (J. W. Haas jr. und C. C. Lynch) . . . 236
Mikrobestimmung von Zuckern mittels der Phloroglucinreaktion (N. O. Lindh) . . . 236
Trennung mehrkerniger Aromaten (Th. Wieland und W. Kracht) . . . 237
IR-spektrometrische Bestimmung von Mischungen aus Toluol-2,4-diisocyanat und Toluol-2,6-diisocyanat (S. S. Lord jr.) . . . 237
Nachweis und Bestimmung von Aminen und Phenolen mit Hilfe stabilisierter Diazoniumionen (J. L. Lambert und V. E. Cates) . . . 238
Papierchromatographische Trennung der Naphthylamin- und Naphtholsulfosäuren (J. Latinák und L. Skalický; J. Latinák) . . . 238
Trennung der 4-Chloro-trans-Zimtsäure von der entsprechenden cis-Verbindung sowie die Trennung der 2,4-Dichloro-trans-Zimtsäure von ihrer cis-Komponente (S. Lindenfors) . . . 239
Papierchromatographische Untersuchungen an 12 natürlichen Cumarinen (D. P. Chakraborty und P. K. Bose) . . . 239
Fluorescenzanalytischer Nachweis von Indolkörpern insbesondere Indol-3-acetonitril (H. Linser und O. Kiermayer) . . . 240

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Farbkennzeichnung von Lebensmitteln durch objektive Farbmessung (G. Schricker) . . . 306
Bestimmung der Reste von Methylbromid in den damit begasten Lebens- und Genußmitteln (P. Desbaumes und J. Deshusses) . . . 307
Bestimmung des Bleigehaltes von Wein (J. Bonastre) . . . 307
Chromometrische Bestimmung des Alkoholgehaltes in Essig und einigen schwach alkoholhaltigen Lebensmitteln (C. Richard) . . . 308
Vereinfachte Bestimmung von Glycerin und Butylenglykol in Wein (H. Rebelein) . . . 308
Trennung und Identifizierung der höheren Alkohole in Weindestillaten (A. Frey und D. Wegener; A. Frey und D. Wegener) . . . 309
Spektrophotometrische Bestimmung von Harnstoff in Whisky (M. J. Pro u. Mitarb.; M. J. Pro, R. A. Nelson und A. P. Mathers) . . . 309

Seite

Bestimmung von Mineralstoffen und beigemischten Calciumcarbonat in Mehlen (Y. Pomeranz; Y. Pomeranz und C. Lindner) 310
Peroxydtest bei der statischen und dynamischen Fettanalyse (K. Täufel; K. Täufel und R. Vogel) 310
Nachweis von Rüböl in Olivenöl und quantitative Papierchromatographie des Rüböls (H. P. Kaufmann, T. Lüssling und A. Karabatur; H. P. Kaufmann und H. Fiedler; H. Hadorn und R. Jungkunz; H. P. Kaufmann und W. Nitsch; H. Hadorn und K. W. Biefer) 311
Nachweis der Raffination von Schweineschmalz (H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert; H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert; H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert; J. Wurziger; F. Schönberg; F. T. van Voorst; I. J. B. Roos) 312
Bestimmung von Wasser, Fett und Stärke in Margarine (G. Lindstedt; H. Wachsmuth) 314
Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett (H. Hadorn und H. Suter) 315
Isolierung von Phosphatiden aus Butterserum (J. Koops) 315
Analyse von Fetten aus Schokoladeerzeugnissen (F. T. van Voorst) 316
Vitamine (S. K. Kon und S. Y. Thompson; A. P. Stewart und P. F. Sharp; O. A. Bessey, O. H. Lowry and R. H. Love; A. Emmerie; B. Barnholdt; K. J. Hayden; K.-H. Kiessling; H. A. Krebs und R. Hems; R. Zetterström und M. Ljunggren; L. V. Eggleston und R. Hems; M. Viscontini, G. Bonetti, C. Ebnöther und P. Karrer) 317
Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten (H. Böhme und L. Bertling). Mit 1 Textabbildung 319

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung der Kennzahlen des Rohmontanwachses (W. Schaak und D. Födisch) 64
Bestimmung funktioneller Gruppen in Erd-(Mineral-)Wachs (A. Sundgren und V. T. Rauhala; R. Pschorr, J. Pfaff und W. Berndt; M. Fred und A. M. Wynne; T. W. Findley und J. B. Brown) 65
Erdölprodukte (N. C. Maranowski, R. E. Snyder und R. O. Clark; C. C. Hale, E. R. Quiram, J. E. McDaniel und R. F. Stringer; E. R. Quiram; V. Zahn; D. H. Desty und B. H. F. Whyman; A. T. James und A. J. P. Martin) 66
Trennung und Identifizierung der Schwefelverbindungen in einem unter 100°C siedenden Petroleumdestillat (H. J. Coleman, N. G. Adams, B. H. Eccleston, R. L. Hopkins, L. Mikkelsen, H. T. Rall, D. Richardson, C. J. Thompson und H. M. Smith; H. J. Coleman, C. J. Thompson, H. T. Rall und H. M. Smith; S. H. Hastings) 67
Bestimmung von Chemikalienrückständen in behandelten Getreideprodukten (C. L. Dunning; W. K. Lowen; W. K. Lowen; G. E. Keppel und V. E. Munsey; L. L. Ramsey; G. W. Rogers und K. K. Kay; D. A. Mapes und S. A. Shrader; I. M. Kolthoff und H. Yutzy; L. L. Ramsey; H. W. Conroy, V. E. Munsey und L. L. Ramsey; L. L. Ramsey; D. A. Mapes und S. A. Shrader; D. A. Mapes und S. A. Shrader; S. A. Shrader, A. W. Beshgetoor und V. A. Stenger) 68
Flammenphotometrische Kupferbestimmung (H. F. Massey) 71
Bestimmung von Äpfelsäure in Pflanzenmaterial (A. E. Goodban und J. B. Stark; J. B. Stark, A. E. Goodban und H. S. Owens) 72
Bestimmung von Sulfid in Schwarzlaugen (R. Domanský; H. H. Willard und F. Fenwick) 73
Bestimmung von Ammoniakresten in Phenol-Formaldehydharz (Y. Ieki) . 73
Anwendung der Verteilungschromatographie zur Trennung von Säuren (A. I. Jakubčik und S. K. Zykowa) 73
Titanbestimmung in Polyäthylen (R. A. Anduze) 74

Seite

Bestimmung der Estergruppen in Polyacryl- und Polymethacrylestern (J. A. Drinberg, A. D. Jakovlev und Z. S. Sokolova) 74
Schädlingsbekämpfungsmittel (F. T. Eggertsen und F. T. Weiss; I. R. C. McDonald und C. C. Watson; G. Armstrong, F. R. Bradbury und H. Standen; F. R. Bradbury und H. Standen; F. R. Bradbury und H. Standen; J. Sternburg und C. W. Kearns; C. W. Kearns; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell und W. I. Patterson; L. C. Mitchell; K. F. Sporek; W. Paulus und H. J. Mallach; P. R. Averell und M. V. Norris; W. Paulus und H. J. Mallach; K. Neuhaus) 75
Wasser (G. Gad und W. Hoppe; W. Nielsch; W. Nielsch; K. Goto; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; K. Motojima; R. P. Curry und M. G. Mellon). Mit 1 Textabbildung 148
Spektrometrische Analyse des Thoriums und einiger Seltener Erden in Magnesiumlegierungen (E. J. Hunemorder und T. M. Hess) 151
Spektrographische Bestimmung sehr kleiner Bleigehalte in Chrommetall und Chromoxyd (J. Niebuhr und C. Pothmann) 151
Spektralphotometrische Bestimmung mittlerer Tellurgehalte in metallischen und oxydischen Proben (M. W. Hanson, W. C. Bradbury und J. K. Carlton) 152
Stahl (N. A. Agrinskaja; N. M. Popova, A. F. Platonova, L. B. Zaslavskaja und M. F. Rybina) 152
Schnellbestimmung von Kalk für die Eisenverhüttung (S. Hirano und M. Kurobe) 153
Flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Bariumsulfat in silicathaltigem Material (E. Pungor und E. É. Zapp) 153
Spektralanalytische Bestimmung kleiner Vanadiummengen in kompliziert zusammengesetzten Silicaten (T. M. Moroškina und V. K. Prokofjev) . . 154
Methodik der Fluorbestimmung in Silicaten (Ju. V. Moračevskij und Je. N. Jegorova) 154
Analyse von Berylliumerzen (B. C. Cyvina und N. K. Davidovič) 155
Röntgenspektrometrische Strontiumbestimmung in Calciummineralien (C. A. Lucchesi) 155
Bestimmung kleiner Zinkmengen in Erzen und Metallen mit hohem Eisengehalt (N. P. Strelnikova) 156
Bestimmung kleiner Thalliumgehalte in Erzen (I. A. Bljum und I. A. Uljanova) 157
Bestimmung des Bleigehaltes von Zirkonmineralien mit einem spektrographischen Verfahren (N. Saillard, G. Scheibling und A. Hée) 157
Quantitative IR-Analyse von Apatitgemischen (R. B. Fischer und Ch. E. Ring) 158
Bestimmung von Uran in Erzen oder Lösungen (S. Fisher und R. Kunin) . . 158
Atmosphärische Luft (K. Spurný und V. Vondráček; M. Shepherd, S. Schuhmann und M. V. Kilday; M. Shepherd; C. W. Wadelin; J. Crabtree und A. R. Kemp; W. G. Cummings und M. W. Redfearn; K. Marcali) . . . 358
Bestimmung der flüchtigen Aldehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd) in Gasen und Dämpfen (R. Ciola) 360
Wasseruntersuchung (A. I. Šatenšteijn und Ja. M. Varšavskij; A. I. Šatenšteijn, Je. A. Jakovleva, Je. N. Gladkova, S. F. Suzdalceva und N. P. Antipova; C. Janssen und G. B. Smit; R. C. Ulmer, J. M. Reynar und J. M. Decker; R. C. Adams, R. E. Barnett und D. E. Keller; J. F. Sebald; R. Briggs, F. S. Davies, G. V. Dyke und G. Knowles; E. Føyn; Joint A. B. C. M.-S. A. C. Committee; Joint A. B. C. M.-S. A. C. Committee; J. G. Sherratt; J. D. Fairing und F. R. Short). Mit 1 Textabbildung . . 360
Volumetrische Bestimmung von Sulfaten in Böden und Wässern (A. G. Ashgar, M. A. Qayyum und G. M. Rana) 365
Colorimetrische Bestimmungsmethode von Bodenmagnesium (M. Taras; S. N. Edson und R. H. Mills; J. B. Hester) 365
Humusbestimmungsverfahren (I. V. Tjurin; V. N. Simakov) 365
Bestimmung anorganischer Elemente in pflanzlichem Gewebe (N. Yamagata, S. Muto, T. Yamagata und S. Watanabe) 366

Seite

Polarographische Bestimmung von Spurenelementen in Pflanzenasche (R. Pleticha) 366
Nachweis und Trennung von Zuckeralkoholen in Pflanzenpreßsäften oder -auszügen (M. Steiner und E. Maas) 366
Bestimmung von Phosphatidphosphorsäure in Pflanzensubstanz (W. Wenzel; E. Rauterberg; S. Gericke und B. Kurmies) 367
Bestimmung von „Phytin"-, Eiweiß- und anorganischer Phosphorsäure in Pflanzensubstanz (W. Wenzel; W. Wenzel) 367
Papierchromatographie von Phosphatiden (J. W. Dieckert und R. Reiser; J. W. Dieckert und R. Reiser) 368
Komplexometrische Bestimmung von Zink und Cadmium in cyanidhaltigen Elektrolytlösungen (G. N. Černucha und K. M. Gurkina) 368
Bestimmung von Melamin neben Guanidin (R. M. Engelbrecht, H. E. Moseley, W. P. Donahoo und W. R. Rollingson) 369
Analyse von technischem Natriumphosphat (H. J. Weiser jr.; J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum; S. Lindenbaum, T. V. Peters und W. Rieman III; T. V. Peters und W. Rieman III; J. B. Martin und D. M. Doty; E. Karl-Kroupa). Mit 1 Textabbildung 369
Analyse des im Handel erhältlichen Natriumsulfides (S. Yoshida) 371
Luminescenzmethode zur Bestimmung kleiner Fettmengen in Säuren (S. I. Kričmar) 371
Bestimmung von Glykolsäure in gebrauchten Frostschutzmitteln (H. Green; E. Eegriwe) 371
Bestimmung des als Stannat zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxyd zugesetzten Zinns (G. F. Reynolds) 372
Zinkbestimmung in Holzimprägnierungs-Lösungen (W. J. Wilson; M. R. Richardson und A. Bryson) 372
Bestimmung von Wasser in verschiedenen Hydrazinen (H. F. Cordes und Ch. W. Tait) 372
Untersuchungen zur elektrochromatophoretischen Differenzierung von Tinten (Ch. L. Brown und P. L. Kirk; A. Karler, Ch. L. Brown und P. L. Kirk) 373
Industrielle hygienische Flugstaubuntersuchungen (R. C. Hirt, W. R. Doughman und J. B. Gisclard) 435
Bestimmung von Beryllium in Legierungen und Konzentraten durch radiometrische Titration (I. P. Alimarin und I. M. Gibalo; I. P. Alimarin und I. M. Gibalo) 435
Flammenphotometrische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Mangan in Aluminiumlegierungen (J. A. Dean und C. Cain jr.) 436
Flammenphotometrische Bestimmungsmethode für Mikromengen Natrium in Bleimetall (S. Fukushima, S. Iwata, S. Kume und M. Shigemoto) . . 437
Bestimmung des aktiven (freien) Titans in Titanpulvern, die in der Pyrotechnik verwendet werden (M. Codell, R. P. Egan und G. Norwitz) 437
UV-spektrophotometrische Bestimmung des Tantals in Titanlegierungen (B. M. Dobkina und Je. I. Petrova; J. I. Dinnin) 438
Eisen, Stahl (B. A. Šmelev; H. Schenck, K. H. Gerdom und K.-G. Schmitz; L. Sommer; A. Okáč und L. Sommer; W. Koch und H. Ploum) 438
Bestimmung von Titan in Plutonium-Titanlegierungen (K. S. Bergstresser) . 440
Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium in Plutoniumlegierungen (C. E. Bricker und G. R. Waterbury; J. J. Klingenberg und R. A. Papucci; R. B. Hahn; R. E. U. Frost-Jones und J. T. Yardley; B. J. Thamer und A. F. Voigt) 440
Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Silicaten (Z. Šauman) 441
Bestimmung von Kalium im Glas (N. D. Levina und L. I. Pantelejeva; M. Kohler) 442
Bestimmung von Beryllium in einem Beryll (T. Akiyama) 442
Kohlenstoffbestimmung in Schwefel und Schwefelerzen (J. Fischer und W. Schmidt; J. Fischer und W. Schmidt) 443

Seite

Polarographische Analyse von Calaminerzen auf Fe, Pb, Zn, Mn, As und Sb (S. E. Khalafalla und M. Y. Farah; J. J. Lingane) 443
Bestimmung von Mikrogrammengen Fluor in Erzen, Schlacken, Stäuben, Pflanzenprodukten (G. V. L. N. Murty, T. S. Viswanathan und V. Ramakrishna; British Medical Research Council) 443
Bestimmung von kleinen Mengen Nickel, Kobalt und Kupfer durch Aktivierungsanalyse in Gesteinen u. ä. (A. A. Smales, D. Mapper und A. J. Wood) 444
Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium bei niedrigem Mg-Gehalt (K. Izáková) 444
Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Wolframsäure und Wolframkonzentraten (Z. Řezáč und M. Roubal) 445
Wasserbestimmung in rauchender Salpetersäure (T. B. Hoover und A. W. Hutchison) 445
Photometrische Bestimmung von Kupferspuren (0,1—40 ppm) in Papier und Produkten der Papierindustrie (L. G. Borchardt und J. P. Butler; G. F. Smith und D. H. Wilkins; H. J. Cluley; D. C. Abbott und R. D. A. Polhill) 446
Identifizierung von Nylon (M. Clasper, J. Haslam und E. F. Mooney; H. Zahn und H. Wolf; H. Zahn und B. Wollemann; F. Stühlen und H. Horn) 446
Bestimmung des Stärkegehaltes (J. Holló und J. Szejtli; L. Coton, L. H. Lampitt und C. H. F. Fuller; J. Holló und J. Szejtli) 447

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Bestimmung von basischen organischen Wirkstoffen aus Arzneimitteln (F. Runge, H.-J. Engelbrecht und H. Franke) 78
Komplexometrische Bestimmung von Calcium carbonicum in Schwefelsalben (M. Šaršúnová) 79
Analyse von Quecksilber(II)-amidochlorid (D. Kőszegi und M. Tornyos; D. Kőszegy und É. Salgó; E. Rupp, K. Müller und O. Lemke; E. Rupp und K. Lehmann) 79
Analysenschema zur Identifizierung von Barbitursäuren (G. Schwenker; R. Deininger) 79
Bestimmung von Atophan durch Fällung mit Molybdänsäure (M. Vietti-Michelina und R. Pilleri) 80
Berichtigung 80
Anwendung der Koflerschen Mikromethoden in der Arzneimittelanalyse (A. Sekera und J. Kráčmarová; A. Sekera und Mitarb.) 373
Trennung der Bestandteile von Salbenzubereitungen (R. Springer; R. Springer und R. Herzinger) 373
Chromatographische Trennung der Bestandteile von Pyrethrumextrakt (R. G. W. Spickett) 374
Gerbstoffbestimmungen in homöopathischen Zubereitungen (G. Kuhlmann) 374
Alkaloide (G. N. Thomis und A. Z. Kotionis; G. N. Thomis und A. Z. Kotionis; E. G. C. Clarke; E. G. C. Clarke und M. Williams; J. Bosly; A. N. Stevens und D. T. Wilson; E. Schulek und P. Rózsa; J. Bosly; A. J. Plummer; E. B. Truitt, C. J. Carr und H. M. Bubert; A. Wickström und A. Valseth; K. Söderström; H. Michl, H. Kuhn und H. Bühn; H. Michl; J. Büchi und H. Schumacher; H. Schriftman und A. A. Kondritzer; J. Levine und H. Fischbach; J. Levine und H. Fischbach; J. Reichelt; A. Bratina, M. Perpar und M. Tišler; C. H. van Etten, R. F. Earle, T. A. McGuire und F. R. Senti; L. Levi; F. Šantavý, D. V. Zaíček und A. Němečková). Mit 1 Textabbildung 374
Analytisches Verhalten von D 860 (T. Dorfmüller; T. Dorfmüller) 381
Chromatographische Trennung und Analyse von Naphazolin und seinen Hydrolyseprodukten (M. A. Schwartz, R. Kuramoto und L. Maospeis) . 382
Bestimmung von Methionin in pharmazeutischen Präparaten (B. Gauthier und L. Le Dreff; W. M. H. Houff und R. D. Schuetz; G. Vastagh und E. Varga) 448

Seite

Beseitigung der durch Magnesiumstearat verursachten Störungen bei der argentometrischen Titration von Sulfonamiden in Tabletten (M. Béguin) 448
Spurenbestimmung von Chlorvinyl-äthylketon in Carbinol durch IR-Differentialanalyse (W. H. Washburn und F. A. Scheske) 449
Spektrophotometrische Bestimmung von Verunreinigungen von 4-Amino-6-hydroxyisophthalsäure und m-Aminophenol in PAS-Na (K. A. Bakker) . 449
Photometrische Bestimmung von p-Aminobenzoesäure in Anwesenheit von Novocainhydrochlorid (J. Richter) 449
Papierchromatographischer Nachweis von Pyridoxin, Pyridoxamin, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (L. Maiwald und H. Maske) 450
Maßanalytische Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (P. Spacu und G. Teodorescu) 450
Bestimmung von Benactyzin (J. P. Jefferies und J. I. Phillips) 450
Bestimmung von Gentisinsäure (A. Jindra und Z. Šípal; J. Löwenthal) . . 451
Identifizierung der Flavone und ihrer Abbauprodukte (R. Neu; R. Neu und E. Neuhoff) 451
Polarographische und spektrographische Bestimmung von Citral, Pseudojonon, α-Jonon, β-Jonon und dem C_{14}-Aldehyd (E. Knobloch, K. Hejno, Z. Arnold, K. Mňouček und Z. Bacík; M. Černoch, J. Dokoupil und B. Chutný) 452

4. Analyse von biologischem Material

Kaliumbestimmung im Serum (R. F. L. Maruna) 159
Komplexometrische Bestimmung von Calcium in Serum (M. A. Andersch; H. Diehl und J. L. Ellingboe) 159
Submikrobestimmung von Thorium im Harn (R. W. Perkins und D. R. Kalkwarf; H. H. Willard und L. Gordon) 160
Papierchromatographie für mikrobiologische Untersuchungen (A. J. Jäger) 382
Elektrophorese von Blutserum in Acetatpuffern (V. Kalous und J. Poláček; V. Kalous) 382
Bestimmung von despezifiziertem Rinderserum in biologischem Material (V. Fričová und T. I. Přistoupil) 383
Bestimmung des Kohlenoxydgehalts von Blut (H. Moureu, P. Chovin, L. Truffert und J. Lebbe) 383
Cyanidbestimmung in biologischem Material (V. Munk und J. Matoušková; E. Asmus und H. Garschagen) 383
Jodidbestimmung im Harn (H. L. Helwig, W. A. Reilly und J. N. Castle) . 384
Bestimmung des Alkohols im Blut (D. Monnier; Nicloux; J. Rochat; D. Monnier und M. Fasel; D. Monnier und W. F. Rüedi) 385
Offizielle französische Methode zur Blutalkoholbestimmung (L. Truffert) . . 385
Bestimmung des Gesamtoxalatgehaltes von Urin (C. L. Yarbro und R. E. Simpson). Mit 1 Textabbildung 385
Ultramikromethode zur Harnstoffbestimmung im Serum (W. T. Caraway und H. Fanger; W. T. Caraway und H. Fanger) 386
Aminosäuren (J. Herrmann und J. Raths; W. Grassmann und K. Hannig; W. Matthias; Y. Bito; R. Müller und G. Krampitz; S. Moore und W. H. Stein; S. Gerlaxhe, J. Casimir und M. Renard; S. Gerlaxhe und M. Renard; S. M. Šibalič und N. D. Radej; E. F. McFarren und J. A. Mills; F. G. Fischer und H. Dörfel; K. Nehring und E. Schwerdtfeger; H. Fraenkel-Conrat und B. Singer; J. Sjoquist; F. Sanger und H. Tuppy; T. E. McCarthy und M. X. Sullivan; H. Rosenberg, A. H. Ennor und J. F. Morrison; J. Kapfhammer und G. Mohn; H. D. Dakin; M. Bergmann; J. Kapfhammer und R. Eck; R. Rendi; V. R. Wheatley; R. Willemart) 386
Spektrophotometrische Bestimmung von Trypsin und Trypsininhibitoren (M. B. Rhodes, R. M. Hill und R. E. Feeney) 391
Elektrophorese von Lipoproteidfraktionen (G. Schettler, F. Dietrich, M. Eggstein und H. Jobst) 391
Neues Biuretreagens zur Eiweißbestimmung in Cerebrospinalflüssigkeit (H. L. Rosenthal und H. I. Cundiff) 391

Seite

Agarelektrophorese von Proteinen auf Cellophan- und Polyesterfilmen (K. V. Giri) 392
Klinische Anwendung der Papierelektrophorese von Proteinen (F. W. Sunderman jr. und F. W. Sunderman; W. Grassmann und K. Hannig; G. R. Kinsley) 392
Untersuchung des Urins auf Eiweiß (T. Dorfmüller; T. Dorfmüller) 393
Elektrochromatographische Untersuchung der löslichen Proteine im Gewebe des Zentralnervensystems (R. Caravaglios und P. Chiaverini; W. Grassmann, K. Hannig und M. Knedel) 393
Bestimmung von Ascorbinsäure neben Adrenalin in Rattennebennieren (J. Brüggemann, H. Karg und O. Käppeler; K. H. Meyer, C. H. Haselbach und R. A. Boissonnas; J. H. Roe und C. A. Kuether; H. Karg; J. Brüggemann, H. Karg und O. Käppeler) 393
Mikro-formaldehydogene Methode zur Analyse von chromatographischen Fraktionen von Nebennierensteroiden (A. M. Bongiovanni und W. R. Eberlein; W. M. Allen) 394
Trennung von Steroiden durch Verteilungschromatographie an Cellulosesäulen (W. Dirscherl, W. Korus und H. Schriefers; W. R. Butt, P. Morris, C. J. O. R. Morris und D. C. Williams) 395
Tüpfelprobe für 3-Hydroxy-Δ^5-Steroide (R. F. Witter und S. Stone; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) 395
Nachweis von androgenen Hormonen in einem virilisierenden Ovarialtumor (R. Anliker, O. Rohr und L. Ruzicka) 396
Vereinfachte Tetrazoliumblaureaktion zur Bestimmung von α-Ketosteroiden (R. O. Recknagel und M. Litteria; C. Chen, J. Wheeler und H. E. Tewell) 396
Farbreaktion zwischen 17-Ketosteroiden und 3,5-Dinitrobenzoesäure (S. Cohen und A. Kaluszyner; W. A. Robbie und R. B. Gibson) 396
Bewertung des Silber-Porter-Verfahrens zur Bestimmung von Plasma-Hydrocortison (E. M. Glenn und D. H. Nelson; R. E. Peterson, A. Karrer und S. L. Guerra; D. H. Nelson und L. T. Samuels) 397
Bestimmung von 17-Oxycorticosteroiden im Urin (H. Breuer und W. Nocke; G. Gibson und J. K. Norymberski) 397
Bestimmung der neutralen und phenolischen Harnsteroide mit Pyridin und m-Dinitrobenzol (W. Wendland und K. Lohmann; W. Zimmermann) . . 398
Schnellbestimmung der Serumlipoide (W. Weigel; W. Weigel) 398
Hämoglobin- und Eiweißbestimmung bei Blutspendern (J. J. Brosdetzko und G. Ohlenschläger) 399
Spektrophotometrische Bestimmung von Methämoglobin (C. J. Muller und W. G. Zijlstra; M. J. Handelé und W. G. Zijlstra; W. G. Zijlstra) . . . 400
Papierchromatographische Trennung der Koproporphyrine I und III (V. Holeček) 400
Spektrophotometrische Bestimmung gereinigter Cholinesterase (I. I. A. Tabachnick) 400
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in biologischem Material (Serum) (T. Y. Toribara, P. A. Dewey und H. Warner) 452
Nephelometrische Calcium- und Magnesiumbestimmung mit Natriumnaphthalhydroxamat (G. Beck und W. Berli) 453
Bestimmung von Quecksilberspuren in biologischem Material (F. J. Roth) . 453
Quecksilberbestimmung in Urin (V. L. Miller und F. Swanberg jr.; D. Polley und V. L. Miller) 453
Direkte Bestimmungsmethode von ^{14}C und ^{35}S in Blut (W. W. Burr jr. und D. S. Wiggans; D. D. van Slyke und J. Folch) 454
Nachweis von Pyrophosphat in Knochengewebe (P. Cartier) 454
Bestimmung von Carnosin und Anserin (C. L. Davey; S. Moore und W. H. Stein; M. C. Goodall) 455
Gasmanometrische Bestimmung der Dinitrophenylderivate von Aminoverbindungen und Phenolen (H. Hörmann, J. Lamberts und G. Fries) . . . 455
Elektrophoretische Trennung der Serumproteine (Ju. A. Chavkin) 456

Seite

Modifizierte Bestimmung von Serum-Ac-globulin (aktiver Faktor V) (J.-C. Kridelka und J. Schlag; A. G. Ware und W. H. Seegers) 456
Elektrophoretische Trennung der Ovalbuminbestandteile (J. Durieux und M. Kaminski; J. Uriel und P. Grabar) 457
Zuckerbestimmung in Gegenwart von Protein und anderem biologischen Material (M. R. Shetlar und Y. F. Masters; L. v. Udránssky; M. R. Shetlar, J. V. Foster und M. R. Everett) 457
Blutzuckerbestimmung mit Anthron (M. B. Handelsman, M. Sass und P. Glass) 458
Enzymatische Bestimmung der D(−)-Glucose im Blut (G. Pfleiderer und L. Grein; F. B. Straub) 458
Bestimmung von Fructose, besonders in biologischem Material (A. Heyrovský) 459
Chromatographie von Phospholipoiden und verwandten Verbindungen auf Glaspapier, das mit Kieselsäure imprägniert ist (M. Brown, D. A. Yeadon, L. A. Goldblatt und J. W. Dieckert; J. W. Dieckert und R. Reiser; J. W. Dieckert und N. J. Morris) 460
Bestimmung saurer Aminopolysaccharide im Harn (N. di Ferrante und C. Rich; Z. Dische) 460
Bestimmung der Phosphatidfraktionen in menschlichen Erythrocyten (P. Formijne, N. J. Poulie und J. A. Rodbard; E. M. Boyd; A. P. Briggs) 461
Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin (R. A. Millar; H. Weil-Malherbe und A. Bone) 462
Biologische Insulinbestimmung (I. Hahn, W. Hohlweg, A. Rückert und H. Seel; H. C. Hagedorn und B. N. Jensen) 463
Papierchromatographische Reinigung von rohem Insulin aus Walfischpankreas (Y. Sasano und K. Higashi) 463
Bestimmung der Gesamtascorbinsäure und der Ascorbinsäure in Urin (W. Feldheim und R. Schmidt; J. H. Roe) 463
Papierchromatographische Bestimmung des Vitamin E-Gehaltes der Faeces (W. Feldheim) 464
Papierchromatographische Untersuchung höherer cancerogener Kohlenwasserstoffe (A. Pietzsch) 464
Berichtigung 80
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Aachen
(Direktor: Prof. Dr. phil. W. Fuchs)

Radiologische Schnellbestimmung von Kalium mit dem Geiger-Müller-Zählrohr in Lösungen

Von
H. Dresia* und R. Beckmann

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. April 1957)

1. Einleitung

Bei der Fortführung der Untersuchungen über die Kaliumbestimmung in Lösungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr[2] wurden Versuche unternommen, die Analysendauer auf 3—5 min bei einer Meßgenauigkeit von 1% herabzusetzen. Den üblichen gravimetrischen Analysenmethoden und der flammenphotometrischen Methode gegenüber zeichnet sich die radiologische durch die Möglichkeit aus, sie zu einem kontinuierlichen Meßverfahren weiter zu entwickeln und z. B. im Kalibetrieb zur Prozeßsteuerung anzuwenden.

2. Betrachtung des statistischen Fehlers und der Meßdauer

Einen beträchtlichen Einfluß auf die Genauigkeit der radiologischen Kaliumbestimmung bewirkt der statistische Fehler bei der Einzelimpulsmessung. Der wahrscheinliche, relative statistische Fehler f_r ist bei Berücksichtigung des Nulleffektes

$$f_r = 0{,}674 \cdot \frac{(N_1 + N_0)^{1/2}}{N_1 - N_0}, \tag{1}$$

wobei N_0 der Nulleffekt und N_1 der Bruttozählleffekt für die gesamte Meßzeit bedeutet.

Nach Gleichung (1) läßt sich eine Aussage über die Zähldauer in Abhängigkeit von der Zählrohrempfindlichkeit und der Stärke des strahlenden Präparates machen, wenn man setzt:

$$N_1 = x \cdot N_0. \tag{2}$$

Der Nulleffekt über die gesamte Zähldauer t sei

$$N_0 = t \cdot n_0. \tag{3}$$

Diese Beziehung gilt ebenso für den Nettoeffekt N, der sich aus der Differenz von Bruttoeffekt N_1 und Nulleffekt N_0, also $N = N_1 - N_0$,

* Zur Zeit Dozent an der Staatlichen Ingenieurschule für Maschinenwesen in Essen.

ergibt. Der Bruttoeffekt wird durch das x-fache des Nulleffektes ausgedrückt:

$$N_1 = t \cdot n_1 = t(n + n_0) = t \cdot x \cdot n_0. \tag{4}$$

Für den Fall, daß der Nulleffekt durch wiederholte Messungen genügend genau bekannt ist — das trifft für die Zählpraxis weitgehendst zu —, so daß die Zählzeiten für Nulleffekt und Bruttoeffekt gleichgesetzt werden können, ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (4) für die Zähldauer

$$t = \frac{(67{,}4)^2}{f^2 \cdot n_0} \cdot \frac{x+1}{(x-1)^2}. \tag{5}$$

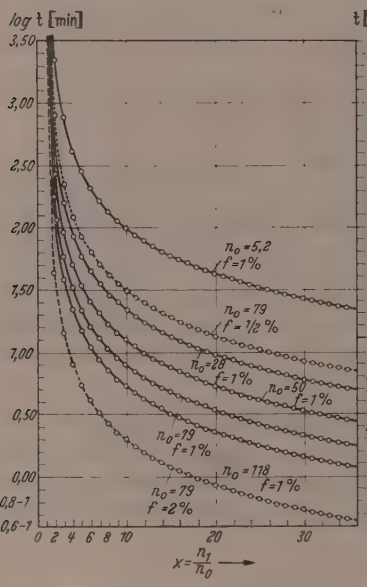


Abb. 1. Die Zählzeit in Abhängigkeit vom Verhältnis Bruttoeffekt zu Nulleffekt

In Abb. 1 sind einige Kurven mit gemessenen n_0-Werten 5,2; 28; 50; 79; 118 für $f = 1/2\,\%$, 1% und 2% wiedergegeben. Es ergibt sich hieraus, wie ein Zählrohr beschaffen sein muß, um den gestellten Anforderungen zu entsprechen. Obgleich der Nulleffekt mit der Größe des Zählrohres naturgemäß erheblich ansteigt, wird ein großes Zählrohr infolge des größeren Bruttoeffektes bei gleichem Verhältnis x für eine Kurzzeitmessung wesentlich günstiger sein, als ein kleineres mit geringerem Nulleffekt. Die Größe x ist nicht nur ein Maß für die Empfindlichkeit des Zählrohres, sondern auch abhängig von der zu messenden Aktivität. Beim quantitativen Nachweis des Kaliums erreicht x bei gesättigten Lösungen einen Grenzwert.

Wie Abb. 1 zeigt, gibt die geforderte Analysengenauigkeit für die Meßzeit einen bedeutenden Ausschlag, da sie quadratisch in Gleichung (5) eingeht. Betrachtet man ferner die Kurvenschar für $f = 1\,\%$, so erkennt man den starken Einfluß der Zählrohrgröße. Aus herstellungs- und verwendungstechnischen Gründen sind Zählrohre mit größerer Zähldrahtlänge als 20 cm unzweckmäßig, da ihre mechanische Bruchfestigkeit durch die erforderlichen Wandstärken von 0,1 bis 0,2 mm erheblich abnimmt. Die Vorteile eines noch größeren Zählrohres lassen sich aber durch die Parallelschaltung mehrerer kleiner Zählrohre erreichen.

Werden y Zählrohre gleicher Größe und Empfindlichkeit parallel geschaltet, dann ist

$$N_0 = y \cdot t \cdot n_0 \qquad (6)$$

und

$$N_1 = y \cdot t \cdot x \cdot n_0. \qquad (7)$$

N_0 ist dabei als der gesamte Nulleffekt der Zählanordnung für die Meßzeit t zu betrachten. Für die Zähldauer folgt dann aus Gleichung (5), (6) und (7)

$$t = \frac{(67{,}4)^2}{f^2 \cdot y \cdot n_0} \cdot \frac{x+1}{(x-1)^2} \qquad (8)$$

Bei y Zählrohren verkürzt sich also die Analysenzeit um das y-fache.

Abb. 2 zeigt die Meßzeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Zählrohre, der Meßgenauigkeit und dem Verhältnis $x = n_1/n_0$ für große Eintauchzählrohre, die einzeln bei einer Abschirmung durch 2,5 cm Blei einen Nulleffekt von etwa 80 Imp./min haben.

Betrachtet man die Zahl der Bruttoimpulse, die bei einer bestimmten Genauigkeitsforderung zu zählen sind, so erhält man mit

$$N_0 = \frac{N_1}{x} \qquad (2a)$$

aus Gleichung (1)

$$N_1 = \frac{(67{,}4)^2}{f^2} \cdot \frac{1 + \frac{1}{x}}{\left(1 - \frac{1}{x}\right)^2} \qquad (9)$$

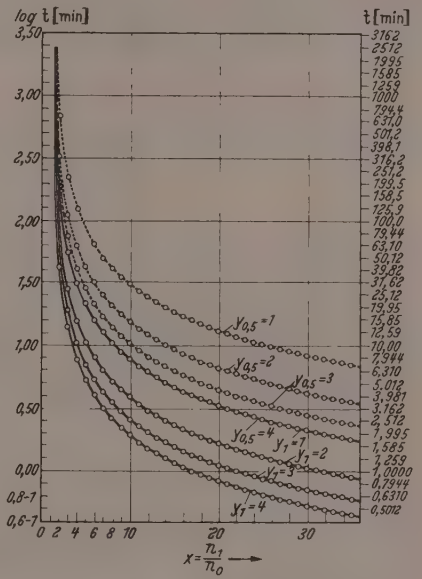


Abb. 2. Die Zählzeit in Abhängigkeit vom Verhältnis Bruttoeffekt zu Nulleffekt und der Anzahl y der Zählrohre

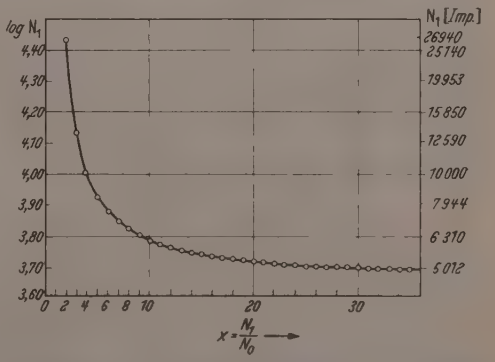


Abb. 3. Die Bruttoimpulse in Abhängigkeit vom Verhältnis Bruttoeffekt zu Nulleffekt

Diese Funktion gilt für jede Zählrohranordnung. Abb. 3 (Seite 3) zeigt den zu zählenden Bruttoeffekt in Abhängigkeit von x bei einer Meßgenauigkeit von 1%.

3. Durchführung der Analysen

Bei einem β-Strahler mit geringer spezifischer Aktivität, wie beim Kalium-40, ist es für die Praxis vorteilhafter, anstatt des Nutzeffektes die Massenempfindlichkeit eines Zählrohres anzugeben[2]. Sie gibt den gemessenen Nettoeffekt je Minute und Gramm Kalium im Flüssigkeitsvolumen des Zählrohres an.

$$E_m = \frac{n}{[g\,K]} \tag{10}$$

Die Massenempfindlichkeit ist infolge der Eigenabsorption der β-Strahlung in der Lösung abhängig von der Dichte ϱ der Lösung. Es ist

$$E_{m(\varrho)} = E_{m(\varrho_0)} \cdot e^{-k(\varrho - \varrho_0)}. \tag{11}$$

Zur Eichung eines Zählrohres reicht es aus, einige Eichpunkte mit reiner Kaliumlösung bei verschiedenen Dichten zu messen und die Werte in ein Diagramm $\ln E_m$ gegen ϱ aufzutragen. Aus dieser Eichgeraden läßt sich nach erfolgter Messung der Aktivität und Bestimmung der Dichte der Gramm-Kaliumgehalt einer Analysenlösung direkt angeben. Merkliche Abweichungen sind jedoch zu erwarten, wenn das Verhältnis von mittlerer Ordnungszahl zu mittlerem Atomgewicht, d. h. die Elektronendichte der Lösung nennenswerte Unterschiede aufweist.

Aus der Definition für die Massenempfindlichkeit ergibt sich für die praktische Anwendung die einfache Beziehung

$$Q = C \cdot \frac{n \cdot 1000}{E_m \cdot V} = K' \cdot \frac{n}{E_m}, \tag{12}$$

worin Q die Konzentration in Gramm KCl je Liter, c den Umrechnungsfaktor von Kalium- auf Kaliumchloridgehalt und V das Flüssigkeitsvolumen des Zählrohres in Milliliter bedeuten. Unter Berücksichtigung der Dichteabhängigkeit wird aus Gleichung (12)

$$Q = K \cdot n \cdot e^{k \cdot \varrho}. \tag{13}$$

Dabei ist die Konstante K

$$K = \frac{c \cdot 1000}{V \cdot E_{m(\varrho_0)} \cdot e^{k\varrho_0}}.$$

In dieser Gleichung sind die drei unbekannten Größen Q, n und ϱ enthalten; es ergibt sich bei der graphischen Auftragung von Q (g KCL/Liter) gegen n (Netto-

Tabelle 1

Typ	Länge des Zähldrahtes cm	Durchmesser des Glaszylinders cm	Kathodenbelag	Plateauanstieg %/100 V	Plateaulänge V
Becherflüssigkeitszählrohre	7	1,5	Silber- und Kupferglanz eingebrannt	0,5	120
Eintauchzählrohre	20	2,0	Kupferglanz eingebrannt	8,0	80

impulse/min) eine Kurvenschar für die verschiedenen Werte von ϱ. (Siehe Abb. 7 und 8, S. 6/7).

Für unsere Messungen wurden zwei verschiedene Zählrohrtypen aus Glas verwendet, nämlich Becherflüssigkeitszählrohre und Eintauchzählrohre. Die Wandstärke betrug 0,1—0,15 mm, entsprechend einer Flächendichte von 30—35 mg/cm². In Tab. 1 sind die charakteristischen Daten der Zählrohre zusammengefaßt.

Für die Eintauchzählrohre wurde eine besondere Meßkammer (Abb. 4) entwickelt. Sie besteht aus Blei von 2,5 cm Wandstärke und ermöglicht die Abschirmung mehrerer parallel geschalteter Zählrohre. Die Analysenlösung befindet sich in einem Glaszylinder, der von unten bis an ein Einsatzteil, an dem die Zählrohre befestigt sind, reicht. Durch geringe Änderung am Aufbau der Kammer kann ein Durchfluß der Analysenlösung und damit die anzustrebende kontinuierliche Messung ohne weiteres durchgeführt werden.

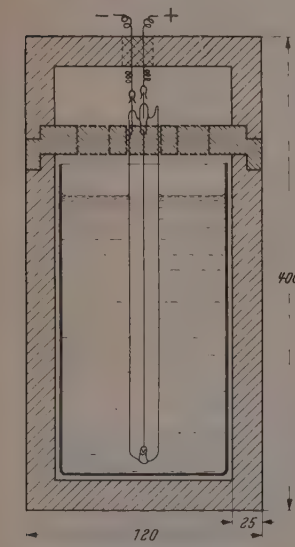


Abb. 4. Die Bleikammer für 3 Zählrohre

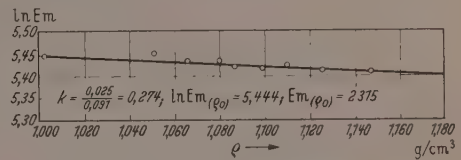


Abb. 5. Eichung des 7 ml-Becherflüssigkeitszählrohres

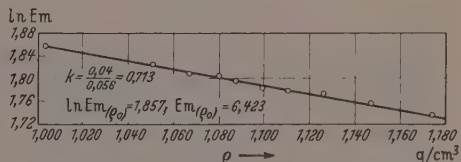


Abb. 6. Eichung des 20 cm-Eintauchzählrohres

Die Eichmessungen für die beiden vorgenannten Zählrohrtypen wurden mit KCl-Lösungen verschiedener Dichte durchgeführt. Die Meßergebnisse sind aus den Abb. 5 und 6 ersichtlich.

Im Vergleich zum Becherflüssigkeitszählrohr kommt man beim Eintauchzählrohr unter Einhaltung der geforderten Genauigkeit mit einer Zählzeit von etwa 7 min gegenüber 24 min bei einer 30%igen gesättigten KCl-Lösung aus. Um die genauen Zählzeiten bei der Messung mit den beiden vorstehend genannten Zählrohren für die verschiedenen Lösungskonzentrationen und Anzahlen y der parallel geschalteten Zählrohre zu kennen, ist Tab. 2 (S. 6) berechnet worden.

Wie aus dieser Tabelle und aus Abb. 2 (S. 3) hervorgeht, wird man also bei Verwendung von zwei parallel geschalteten Zählrohren eine Kaliumanalyse bei den angeführten Konzentrationen mit Meßzeiten von 4—15 min ausführen können, um die geforderte Analysengenauigkeit von etwa 1% zu erreichen. Bei drei Zählrohren wird sich die Analysendauer nur auf 3—10 min erstrecken. Für Rückstandsanalysen mit etwa 2% K_2O, entsprechend einem x-Wert von etwa 1,6, hat man bei drei parallel geschalteten Eintauchzählrohren eine Analysendauer von 90 min zu erwarten. Begnügt man sich aber mit einer Meßgenauigkeit von 2%, so reduziert sich die

Meßzeit auf etwa 20 min. Hieraus geht hervor, daß besonders bei hohen Konzentrationen die radiologische Kaliumbestimmung durch ihre einfache Handhabung und die kurze Analysenzeit den gravimetrischen Methoden überlegen ist.

Zur Überprüfung der Eichmessungen wurden verschiedene Lösungen bekannten KCl-Gehaltes radiologisch untersucht und die nach Gl. (13) berechneten Diagramme 7 und 8 benutzt. Der KCl-Gehalt der Lösungen A und B war durch eine

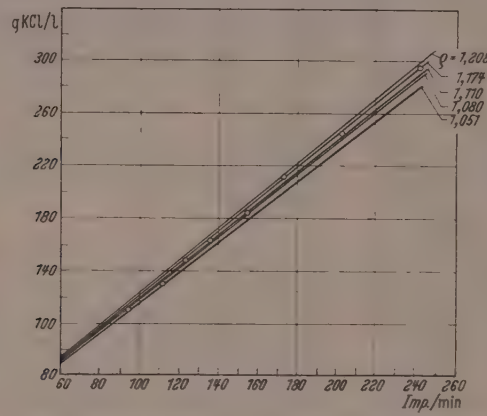


Abb. 7. Eichdiagramm für das 7 ml-Becherflüssigkeitszählrohr

bestimmte Einwaage gegeben, während er bei den übrigen Lösungen, nach der Kalignost-Methode[1,4] gravimetrisch bestimmt worden war.

Die Lösung A — 247,7 g 60er Düngesalz mit 97,3% KCl (entsprechend 241,2 g KCl je Liter), Dichte $\varrho = 1{,}148$ g/ml — ergab nach mehreren Messungen mit dem Eintauchzählrohr einen Mittelwert für die Nettoimpulse in der Minute von 667,7. Das Diagramm gibt für diesen Wert 243,5 g KCl/l an, was einer Genauigkeit von 1% entspricht.

Tabelle 2

g KCl/l	7 ml Becherflüssigkeits-zählrohr		20 cm Eintauchzählrohr			
	x	$t_{y=1}$ (min)	x	$t_{y=1}$ (min)	$t_{y=2}$ (min)	$t_{y=3}$ (min)
85,05	3,78	107,4	4,15	29,9	14,95	9,96
111,4	4,58	75,6	5,07	21,1	10,55	7,04
132,3	5,25	60,1	5,82	16,9	8,45	5,64
148,7	5,69	52,8	6,36	14,75	7,37	4,92
165,3	6,15	46,8	6,86	13,2	6,6	4,4
185,9	6,87	39,6	7,60	11,4	5,7	3,8
212,3	7,74	33,4	8,52	9,7	4,85	3,23
247,7	8,70	28,4	9,56	8,3	4,15	2,77
297,5	10,02	23,5	11,10	6,97	3,48	2,23

Mit dem Becherflüssigkeitszählrohr wurde der KCl-Gehalt dieser selben Lösung A ebenfalls bestimmt. Es ergaben sich im Mittel 196,3 Nettoimpulse je Minute, entsprechend 242,0 g KCl/l. Die Lösung B enthielt nur 185,9 g 60er Dünge-

salz (180,8 g KCl) im Liter, es wurde aber soviel eines Gemisches von $MgCl_2$, NaCl und $MgSO_4$ hinzugegeben, daß die Dichte von $\varrho = 1{,}148$ g/ml erreicht wurde. Die Analyse ergab 148,4 Nettoimpulse je Minute, entsprechend 181,0 g KCl/l.

Bei den übrigen Analysenlösungen handelte es sich um die verschiedensten Laugen aus einem Kalibetrieb, die soweit verdünnt wurden, daß bei Zimmertemperatur keine Auskristallisation zu befürchten war. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

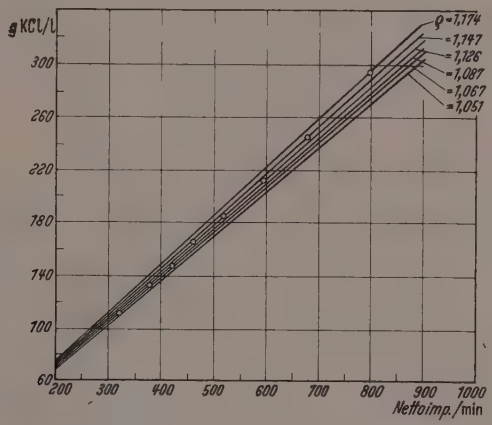


Abb. 8. Eichdiagramm für das 20 cm-Eintauchzählrohr

Wie aus den bisherigen Darstellungen hervorgeht, wird die beträchtliche Verkürzung der Analysenzeit durch die Parallelschaltung mehrerer

Tabelle 3

Nettozähleffekt Imp./min	Meßdauer min	Kaliumchloridgehalt g/l radiolog.	Kaliumchloridgehalt g/l gravimetr.	Differenz g/l	Fehler %	Lösung
44,9	30	56,0	55,59	± 0	0,00	Mutterlauge aus
73,2	20	90,8	90,0	+ 0,8	0,89	dem Lösesystem
133,6	15	165,2	163,0	+ 2,2	1,35	heiße Lösung aus
149,2	15	184,0	181,0	+ 3,0	1,66	dem Lösesystem
144,2	15	173,5	175,5	— 2,0	1,14	KCl-Lösung aus
131,4	15	157,0	159,5	— 2,5	1,59	der Sulfat-
303,0	15	375,8	372,0	+ 3,8	1,01	herstellung
106,8	15	131,0	132,0	— 1,0	0,76	Sulfatlauge
146,4	15	175,0	176,0	— 1,0	0,57	KCl-Lösung
168,4	15	203,0	204,0	— 1,0	0,49	

großer Eintauchzählrohre in der gleichen Zählkammer erreicht. Es soll daher untersucht werden, welche Fehler dabei möglicherweise auftreten können und wie die Eichung einer solchen Zählanordnung durchgeführt

werden kann. Da in einem solchen Falle Koinzidenzen auftreten können, muß ein möglicher Einfluß auf die Messung berücksichtigt werden. Bei y-Zählrohren ergeben sich für die $y$fach-Koinzidenzen[3]:

$$n_{1\ldots y} = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \ldots n_y \cdot (T_1 \cdot T_2 \ldots T_{y-1} + T_1 \cdot T_3 \ldots T_y + T_2 \cdot T_3 \ldots T_y) \tag{14}$$

Es wurden zwei Zählrohre parallel geschaltet. Beide hatten ein Plateau von 7% Steigung, eine Plateaulänge von 80 bzw. 100 Volt und korrespondierende Arbeitsbereiche. Zur Bestimmung der Koinzidenzen wurde nun zunächst jedes Zählrohr für sich angeschlossen und daraufhin beide gleichzeitig. Es ergaben sich folgende Meßergebnisse:

Zählrohr I	im Mittel	849,7	Imp./min
Zählrohr II	im Mittel	983,5	Imp./min
Zählrohr I + II	im Mittel	1834,0	Imp./min

Die genaue Addition der Impulse n_1 und n_2 ergibt 1833,2 Imp./min. Berechnet man die Zahl der 2fach-Koinzidenzen nach Gl. (14), indem für T_1 und T_2 300 μsec eingesetzt wird, so ergibt sich: $n_{1\,2} = 8{,}4$ Imp. min. Bei drei Zählrohren ist die maximale Anzahl der zufälligen 3fach-Koinzidenzen nur $n_{1\ldots3} = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$ Imp. min und die Zahl der 2fach-Koinzidenzen $3 \cdot 8{,}4 = 25{,}2$ Imp min. Wie man hieraus erkennt, haben die Koinzidenzen keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Ihre Werte liegen weit unterhalb der Fehlergrenze von $\pm$ 1%.

Bei der Parallelschaltung von Zählrohren, die man bei Betriebsanalysen vorteilhaft anwenden wird, ist noch folgendes Problem von praktischer Bedeutung: Kann ein Zählrohr ohne weiteres durch ein anderes ersetzt werden, oder muß man die neu entstehende Zählrohrkombination als Gesamtzählanordnung erneut eichen.

Bei ein und derselben Lösung gelten für drei Zählrohre die folgenden Beziehungen:

$$E_{m1} : E_{m2} : E_{m3} = n_1 : n_2 : n_3 \tag{15}$$

und

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_y. \tag{16}$$

Für die Parallelschaltung wird dann Gleichung (12) zu

$$Q = K' \cdot \left[\frac{n_1}{E_{m_1}} + \frac{n_2}{E_{m_2}} + \frac{n_3}{E_{m_3}}\right]. \tag{17}$$

Diese Gleichung kann zur Bestimmung des Gramm-Kaliumchloridgehaltes Q bei Verwendung von drei parallel geschalteten Zählrohren für eine Kaliumlösung unbekannten Gehaltes mit der Dichte ϱ angewendet werden. Die Glieder in der Klammer sind additiv, das bedeutet, daß beim Auswechseln zweier Zählrohre nicht die gesamte, neu entstandene Zählanordnung geeicht werden muß, sondern die Eichwerte für das neue Zählrohr eingesetzt werden können. Analog zu Gleichung (13) wird unter Berücksichtigung der Dichteabhängigkeit aus Gleichung (17)

$$Q = K' \left[\frac{n_1 \cdot e^{k_1 \cdot \varrho}}{E_{m(\varrho_0)_1} \cdot e^{k_1 \cdot \varrho_0}} + \frac{n_2 \cdot e^{k_2 \cdot \varrho}}{E_{m(\varrho_0)_2} \cdot e^{k_2 \cdot \varrho_0}} + \frac{n_3 \cdot e^{k_3 \cdot \varrho}}{E_{m(\varrho_0)_3} \cdot e^{k_3 \cdot \varrho_0}}\right]. \tag{18}$$

Gleichung (18) ist dann anzuwenden, wenn die einzelnen parallel geschalteten Zählrohre sehr unterschiedlich sind, d. h. wenn die Massenempfindlichkeiten und k-Werte wesentlich voneinander differieren.

Eine große Erleichterung für die Auswertung der Meßergebnisse ist gegeben, wenn die Zählrohre in ihren Empfindlichkeiten und Abmessungen keine merklichen Unterschiede zeigen. Dann gilt:

$$k_1 = k_2 = k_3 = k \tag{19}$$

und Gleichung (18) vereinfacht sich zu

$$Q = \text{const} \cdot n_y \cdot e^{kg}. \tag{20}$$

Um eine schnelle und einfache Auswertung der Meßergebnisse zu erreichen, ist es erstrebenswert, möglichst gleichmäßige Zählrohre zu verwenden, weil dann die bei der Parallelschaltung erforderlichen Korrekturen sich nach Gleichung (20) analog zu einem einzelnen Zählrohr ausführen lassen.

Die vorstehenden Überlegungen setzen ferner voraus, daß die Massenempfindlichkeit der einzelnen Zählrohre unabhängig von ihrer geometrischen Anordnung in der Meßkammer ist. Da mögliche Abweichungen durch den γ-Effekt großer Lösungsschichten bei konzentrierten Lösungen auftreten können, müssen die Zählrohre in einer zylindrischen Meßkammer symmetrisch angeordnet sein.

4. Der Anteil der γ-Strahlung an dem Zähleffekt

12% aller Zerfälle des Kaliums erfolgen unter Aussendung von γ-Quanten[5], die bekanntlich aber auf Grund der Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres nur zu etwa 1% gegenüber 100% bei β-Teilchen nachgewiesen werden können. Zur Abschätzung des Anteils der

Tabelle 4

Lösung	Nettoeffekt/min der $\beta + \gamma$-Strahlung	Nettoeffekt/min der γ-Strahlung	
		Gefäßdurchmesser 34 mm	Gefäßdurchmesser 69 mm
$\varrho = 1{,}051$/g cm³ 85,05 g KCl/l	72,8	2,1 (2,89%)	3,9 (5,37%)
$\varrho = 1{,}147$/g cm³ 247,7 g KCl/l	201,8	6,5 (3,22%)	11,5 (5,70%)

γ-Strahlung an der Gesamtstrahlung wurde zunächst der $\beta + \gamma$-Effekt zusammen und anschließend durch Abschirmung des Zählrohres gegen die β-Strahlung, der γ-Effekt allein gemessen. Dabei wurden zwei verschiedene Lösungen verwendet und die Dicke der das Zählrohr umgebenden Lösungsschicht geändert. Tab. 4 zeigt die Versuchsergebnisse, die mit einem der Eintauchzählrohre gewonnen wurden.

In den Klammern stehen die Prozentangaben des γ-Effektes. Er nimmt also merklich mit der Konzentration, besonders aber mit der Schichtdicke der Lösung zu. Diese Tatsache erklärt sich aus der wesentlich höheren Reichweite der γ-Strahlung des Kaliums gegenüber der der β-Teilchen — sie kann etwa mit 1 m angegeben werden — und muß bei einer Zählanordnung mit mehreren parallel geschalteten Zählrohren berücksichtigt werden.

5. Der Einfluß von tonartigen Schwebebestandteilen auf die Kaliumbestimmung

In den Kalisalzlaugen der Düngemittel-Fabrikationsbetriebe ist stets ein gewisser Anteil an Ton als Schwebesubstanz enthalten, der in der Regel bei ungefähr 0,2% liegt. Zur Untersuchung ob diese Schwebebestandteile in einem größeren Prozentsatz verstärkt absorbierend auf die β-Strahlung wirken und damit die radiologische Kaliumbestimmung nachteilig beeinflussen, wurde zunächst die Aktivität einer filtrierten Kalisalzlösung der Dichte $\varrho = 1{,}151$ gemessen und dann kaliumfrei gewaschener Ton, der in einem Fabrikbetrieb aus dem Laugenstrom abgeschieden worden war, in Portionen zugegeben. Die Meßergebnisse von 5 Versuchen sind in Tab. 5 dargestellt. Die angegebenen Werte g KCl/l wurden mit Hilfe des Diagramms in Abb. 7 (S. 6) bestimmt.

Tabelle 5

Tongehalt (Gew.-%)	Dichte	mittlere Nettoimp./min	g KCl/l	Abweichung %
0,0	1,151	199,0	245	
0,2	1,151	199,2	245	0,0
1,0	1,152	198,0	244	— 0,4
5,0	1,178	196,4	242	— 1,4
10,0	1,21	193,6	241	— 1,6

Damit ist gezeigt worden, daß ein Tongehalt bis zu 3 Gew.-% noch keinen merklichen Einfluß auf die Messung hat. Man kann das Ausbleiben eines Effektes folgendermaßen begründen: Die in deutschen Kalisalzen enthaltenen Tone, Ascharit $2\,MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ und Koennenit $Al_2O_3 \cdot 3\,MgO \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 6\text{-}8\,H_2O$, stören das Verhältnis von mittlerer Ordnungszahl zu mittlerem Atomgewicht kaum; es differiert um $\pm$ 0,02 Einheiten von dem Wert des Kaliums.

Die bisher dargestellte Dichtekorrektur für die Kaliumbestimmung wird also auch dann richtig sein, wenn feste Bestandteile als Schwebesubstanz vorhanden sind. Nur muß dann für die Dichtekorrektur die resultierende Dichte der Lösung einschließlich der Schwebesubstanz eingesetzt werden.

6. Das kontinuierliche Meßverfahren

Es ist möglich, die radiologische Kaliumbestimmung kontinuierlich zu gestalten. Für den Fabrikbetrieb bedeutet eine integrierende Direktanzeige mit Schreibgerät eine große Erleichterung und Ersparnis. Um eine möglichst große Ablesegenauigkeit am Schreibgerät zu erreichen, muß natürlich die Zeitkonstante des Schreibers der gemessenen Impulsrate angepaßt werden. Der prozentuale Ablesefehler wird um so kleiner sein, je größer die Impulsrate ist, was wiederum die Verwendung mehrerer parallel geschalteter Zählrohre voraussetzt.

Im Anschluß an die Versuche mit einem und mehreren Zählrohren wurden mit dem Schreiber die Impulsraten aufgezeichnet. Bei der Meßbereichseinstellung von 100 Imp./sec zeichnet der Schreiber nebenstehende Kurven (vgl. Abb. 9).

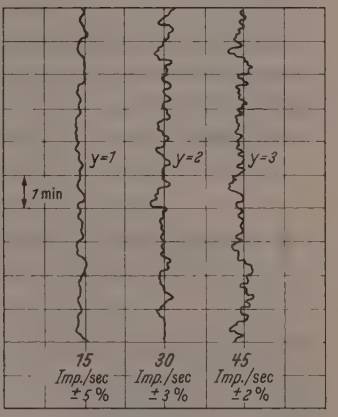


Abb. 9. Die Aufzeichnungen des Schreibers

Die beobachteten zeitlichen Schwankungen erscheinen zunächst sehr groß. Betrachtet man jedoch, daß der Abstand zwischen zwei Querlinien nur einer Minute entspricht, aber die Analysendauer 7 min für $y = 1$, 3,5 min für $y = 2$ und 2,3 min für $y = 3$ bei einem x-Wert von 11 beträgt, so läßt sich ein Mittelwert mit guter Genauigkeit ablesen. Aus dieser Messung ist zu ersehen, daß der Kaliumgehalt in konzentrierten Lösungen mit einem Meßfehler von 2—3% bei Verwendung mehrerer Zählrohre kontinuierlich angezeigt werden kann. Bei der Messung von Lösungsrückständen von etwa 2% K_2O vergrößert sich der Fehler allerdings bis auf 5%.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß eine radiologische Kaliumanalyse mit einer Meßgenauigkeit von etwa 1% bei Parallelschaltung von zwei großen Eintauchzählrohren in 4—15 min, bei Verwendung von drei Zählrohren in 3—10 min je nach der Konzentration der Lösung möglich ist. Eine ausführliche Betrachtung des statistischen Fehlers wurde für die Parallelschaltung angestellt. Die zufälligen Koinzidenzen haben keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Schwebebestandteile in den Lösungen bewirken bis zu 3 Gew.-% keine nennenswerte Abweichung der Massenempfindlichkeit. Unterschiede in der Massenempfindlichkeit können infolge des γ-Effektes bei unsymmetrischer Anordnung der Zählrohre

auftreten. Da es möglich ist, die Dichteabhängigkeit in dem untersuchten Dichtebereich durch eine Exponentialfunktion quantitativ zu beschreiben, können die erforderlichen Konstanten durch wenige Eichmessungen mit Reinsubstanzen ermittelt werden. Die notwendigen Korrekturen lassen sich mit Hilfe von Nomogrammen ausführen. Eine kontinuierliche Schreibanzeige kann bei geeigneter Wahl der Zeitkonstanten eines integrierenden Meßgerätes mit einem Fehler von 2—3% erfolgen.

Literatur

[1] Berkhout, H. W.: Chem. Weckbl. **1952**, 909; vgl. diese Z. **140**, 61 (1953). — [2] Dresia, H.: diese Z. **144**, 81 (1955). — [3] Fünfer, E., u. H. Neuert: Zählrohre und Szintillationszähler, S. 190 (1954). — [4] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **139**, 161 (1953). — [5] Houtermans, F. G., C. Haxel u. J. Heintze: Z. Physik **128**, 657 (1950).

H. Dresia, Essen, Staatliche Ingenieurschule für Maschinenwesen

---

Aus dem Institut für Metallforschung, Saarbrücken
(Direktor Prof. Dr. P. Laurent)

Halbmikroverfahren zur photometrischen Phosphorbestimmung besonders in Stählen und Isolierungsrückständen

Von
U. Bohnstedt und R. Budenz

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1957)

I. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an aus Gußeisen isolierten Carbiden[3] brauchten wir eine Methode zur Phosphorbestimmung, die bei genügender Genauigkeit keinen zu hohen Zeitaufwand für Serienanalysen benötigte und so empfindlich war, daß die erforderliche Probemenge in einem erträglichen Verhältnis zu den verfügbaren Mengen an Untersuchungsmaterial stand. Diesen Ansprüchen konnte nur ein photometrisches Verfahren genügen.

Nach Durchsicht der umfangreichen Literatur (Übersicht bei[8]) entschieden wir uns im Prinzip für die Molybdänblaumethode, da sich die Messung des gelben Molybdän-Vanadin-Komplexes (z. B. nach Kitson u. Mellon[12]) bei guter Zuverlässigkeit als nicht empfindlich genug, die nephelometrische Messung des Strychnin-Molybdän-Komplexes (z. B. nach Koch[13]) dagegen als zu empfindlich und in der Reagensbereitung zu umständlich erwiesen hatten.

Für diese Untersuchungen stand uns das Spektralphotometer nach JEAN[11] (Hersteller Prolabo, Paris) zur Verfügung, dessen Bandbreite im langwelligen Teil 4 – 5 mμ beträgt. Damit konnten wir Absorptionskurven zwischen 400 und 1000 mμ aufnehmen.

II. Prüfung verschiedener Molybdänblaumethoden an reinen Phosphatlösungen

Die Molybdänblaumethode ist für die Phosphorbestimmung in zahlreichen Variationen vorgeschlagen worden. Grundsätzlich sind zwei mögliche Verfahrensweisen zn unterscheiden:

a) Zuerst Erzeugung des Ammoniumphosphomolybdats in der üblichen Weise, danach Zugabe eines Reduktionsmittels zur Überführung in die blau gefärbte Verbindung,

b) einstufige Erzeugung der blauen Verbindung durch Zugeben einer Lösung, die neben Mo^{6+} bereits Mo^{4+} enthält.

a) Verfahren mit zusätzlichen Reduktionsmitteln

Nachdem wir bei der Verwendung von Metol als Reduktionsmittel[16] für uns unerträgliche Streuungen beobachtet hatten, versuchten wir es noch mit einer Reihe anderer Reduktionsmittel. Aus all diesen Versuchen ergibt sich:

1. Die Reduktion verläuft langsam und ergreift schließlich auch das überschüssige Molybdat. Die Zunahme der Extinktion wird zwar etwa beim Erreichen des für den Phosphorgehalt zutreffenden Wertes wesentlich langsamer, aber es ist unmöglich, einen für alle Fälle richtigen Zeitpunkt der Extinktionsmessung festzulegen.

2. Die Geschwindigkeit der Farbentwicklung und auch die schließlich erreichte Extinktion sind in hohem Maße von der Acidität abhängig, deren genaues Einhalten schwierig ist.

3. Die Reduktionslösung ist nur sehr beschränkt haltbar und ihr Wirkungsgrad nicht kontrollierbar.

4. Die Beständigkeit der Blaufärbung ist ziemlich gering.

Zinn(II)-chlorid, das älteste Reduktionsmittel (vgl. z. B.[1,2,15]) hat gegenüber anderen Reduktionsmitteln die Vorteile einer schnelleren Farbentwicklung, auch schon in der Kälte, und einer stärkeren Färbung. Nach unseren Beobachtungen ist die Beständigkeit der Färbung gut (etwa eine Stunde) im Gegensatz zu den Anfärbungen mit organischen Reduktionsmitteln. Aber der starke Einfluß der Acidität und die geringe Haltbarkeit des Reagenses machen sich auch hier sehr störend und erschwerend bemerkbar.

b) Das einstufige Verfahren

Das Wesentliche der zuerst von ZINZADZE[17] vorgeschlagenen einstufigen Methode ist die Bereitung eines Reagenses durch Auflösen von

metallischem Molybdän in Molybdänsäure-Schwefelsäure und Einstellen auf ein bestimmtes Reduktions- und Säureäquivalent. Die Probelösung wird nach Einstellen einer bestimmten Acidität mit Hydrogensulfit reduziert und dann mit dem verdünnten Reagens angefärbt. Carles[5] verwendet eine geringfügige Abänderung dieser Methode zur Mikrobestimmung des Phosphors in biologischem Material. Hahn und Luckhaus[10] empfehlen die Herstellung eines Reagenses aus Molybdänsäure-Schwefelsäurelösung und Hydrazinsulfat. Diese Abänderung bedeutet aber einen Verzicht auf die einheitliche Zusammensetzung des Reagenses und anscheinend auch auf die von Zinzadze vorgesehene Kontrollmöglichkeit.

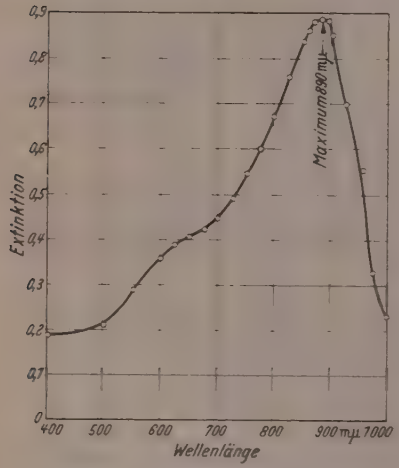


Abb. 1. Absorptionskurve der Phosphor-Molybdänblaufärbung. 15,5 μg P, 50 ml; 5 cm-Küvette; *Cs*-Photozelle

c) Die Lage des Absorptionsmaximums

Die Absorptionskurve der nach dem Zinzadze-Verfahren erhaltenen Färbung zeigt ein scharfes Absorptionsmaximum bei 890 mμ (Abb. 1). In Tab. 1 sind einige bei verschiedenen Verfahren angegebene Wellenlängen der maximalen Extinktion und eigene Messungen zusammengestellt. Soweit für diese Untersuchungen ein Filterphotometer benutzt worden ist, haben wir die Wellenlänge aus der Angabe des verwendeten Filters geschätzt. Deutlich zeigt sich die Unsicherheit, die sich aus den verschiedenen Herstellungsmethoden ergibt; offenbar entsteht hier keine eindeutige Verbindung.

Reines Molybdänblau, hergestellt durch Reduktion mit Hydrazinsulfat, zeigt nach Charlot[6] ein Absorptionsmaximum bei 630 mμ; an stark verdünntem Zinzadze-Reagens fanden wir 670 mμ. Ungefähr an dieser Stelle aber haben alle von uns gemessenen Absorptionskurven von phosphor*haltigem* Molybdänblau einen Buckel, der also mindestens zum Teil durch phosphor*freies* Molybdänblau hervorgerufen sein wird. Bedenkt man, daß bei den zweistufigen Verfahren immer die Gefahr einer teilweisen, dem Grade nach zweifelhaften Reduktion auch des freien Molybdats besteht, so wird die Unsicherheit dieser Methoden verständlich. Verstärkt wird diese Unsicherheit noch, wenn man die Extinktion gerade bei dieser kürzeren Wellenlänge mißt.

Tabelle 1. *Wellenlänge (mμ) des Absorptionsmaximums von Phosphormolybdänblau*
F = geschätzt aus der Angabe des verwendeten Filters

Reduktionsmittel	Literatur	Wellenlänge	
		Angabe des Verfassers	eigene Messung
(einstufig)	ZINZADZE[17]	—	890
(einstufig)	HAHN[10]	640	—
(einstufig)	CARLES[5]	650—700/*F*	—
Metol	ZIMMERMANN[16]	720/*F*	—
Zinn(II)-chlorid	BÄCKSTRÖM[2]	680/*F*	—
Hydrazinsulfat	BOLTZ[4]	830	840
Eisen(II)-sulfat	CHARLOT[6]	720	—
Zinn(II)-chlorid	MARTIN[14]	625—725	—

d) Eichkurve

Auf Grund des festgestellten Verlaufs der Absorptionskurve erfolgten alle weiteren Messungen bei 890 mμ. Unter Anwendung der Originalvorschrift[17] fanden wir gut reproduzierbare Extinktionen und eine geradlinige Eichkurve zwischen 0,02 und 0,12 mg P/50 ml (10 mm-Küvette) mit der Beziehung:

$$\text{mgP} = 0{,}075 \cdot \text{Extinktion}$$

Messungen mit der 20 mm-Küvette ergaben genau die entsprechenden Werte.

e) Beständigkeit

Die Beständigkeit der Blaufärbung ist, wie auch ZINZADZE schon angegeben hat, sehr gut und reicht nach unseren Feststellungen selbst für exakte photometrische Messungen völlig aus im Gegensatz zu den meisten Verfahren mit zusätzlichen Reduktionsmitteln. Wenn man nach dem vorgeschriebenen halbstündigen Erhitzen im siedenden Wasserbad sofort abkühlt, erhält man in 4—5 Std keine meßbare Veränderung der Extinktion und selbst nach dem Stehen über Nacht ist die Entfärbung noch so gering, daß für die Analyse daraus kein erheblicher Fehler entsteht.

III. Störungen durch andere Elemente

Der Einfluß des Arsens und des Siliciums, die beide auch durch die Molybdänblaumethode bestimmt werden können, läßt sich bekanntlich leicht ausschalten: Arsen durch vorherige Reduktion zu As^{3+}, Silicium durch hohe Acidität.

Größere Schwierigkeiten entstehen durch hohe Eisenkonzentrationen, in deren Gegenwart die Lösung nicht blau, sondern grünstichig bis gelb wird. Es wird daher meist empfohlen, das Eisen durch Zusatz von Sulfit zu Fe^{2+} zu reduzieren. Nach ZINZADZE können durch den Sulfitzusatz

50 mg Fe_2O_3 unschädlich gemacht werden. Das ist aber für die Stahlanalyse, wo man bei niedrigen Gehalten 0,1 g einwägen wird, nicht ausreichend. Adelt und Gruendler[1], die mit zweistufigem Verfahren (Reduktion mit Zinn(II)-chlorid) arbeiteten, fanden ebenfalls keine ausreichende Sicherheit durch Sulfitzusatz in Gegenwart von Eisen.

Unsere Versuche bestätigten diese Unsicherheit. Zwar erhielten wir an Phosphatlösungen, denen Eisen zugesetzt war, sowie an Lösungen aus

Tabelle 2. *Phosphorbestimmung ohne Abtrennung des Eisens (20 mg 50ml)*

Vers. Nr.	µg Phosphor		Fehler	Fehler
	eingesetzt	gefunden	µg	%
1	0	0	—	—
2	1,2	1,0	— 0,2	— 17
3	2,4	2,2	— 0,2	— 8
4	4,8	4,5	— 0,3	— 6
5	7,2	5,8	— 1,4	— 24
6	9,7	9,7	0	0
7	12,1	9,7	— 2,4	— 25
8	14,6	13,8	— 0,8	— 6
9	17,0	14,4	— 2,6	— 18
10	19,4	19,7	+ 0,3	+ 1,5
11	21,8	20,0	— 1,8	— 9
12	24,3	24,5	+ 0,2	+ 0,8
13	26,8	24,4	— 2,4	— 10
14	27,9	28,2	+ 0,3	+ 1,1

Stählen bekannten Gehaltes eine Reihe ziemlich richtiger Werte (jedenfalls keine mit der Eisenmenge variierende systematische Abweichung), aber daneben mehrere viel zu niedrige Ergebnisse. Tab. 2 zeigt als Beispiel das Ergebnis einer Versuchsreihe. Durch Versuche mit kleinen Abänderungen des Verfahrens ließ sich kein Weg zur sicheren Beseitigung dieser Störung finden. Dies gelang allein durch vorherige Abtrennung des Eisens.

IV. Abtrennung des Eisens

Ein sauberes und zuverlässiges Verfahren ist die Elektrolyse an der Quecksilberkathode nach Auflösung des Materials in Säuren[9]. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit einer Nachbehandlung, da die elektrolysierte Lösung zunächst mit Molybdänblaureagens überhaupt keine Färbung annimmt. Die Abtrennung des Eisens durch Ausäthern ist nicht anwendbar, weil gerade Phosphorsäure sich dabei nicht einheitlich verhält, worauf auch Charlot[7] hinweist. Fällung mit starker Natronlauge führt zu erheblichen Phosphorverlusten, offenbar infolge Okklusion durch das Eisenhydroxyd, und zu hoher Blindwerte.

Als brauchbar erweist sich das Schmelzen mit Natriumcarbonat. Allerdings muß die durch Auflösen in Salpetersäure erhaltene Lösung geglüht werden, um die Salpetersäure zu vertreiben, von der schon Spuren

die Molybdänblaureaktion verhindern. Bei der kleinen Einwaage läßt sich der Aufschluß rasch und bequem durchführen. Zur Erleichterung setzen wir vor dem Eindampfen der Lösung etwas Natriumsulfatlösung zu. Auflösen, Eindampfen, Glühen, Aufschließen und Auslaugen lassen sich vorteilhaft in ein und demselben Gefäß durchführen, wenn man eine geräumige Platinschale verwendet. Mit dieser Methode haben wir aus

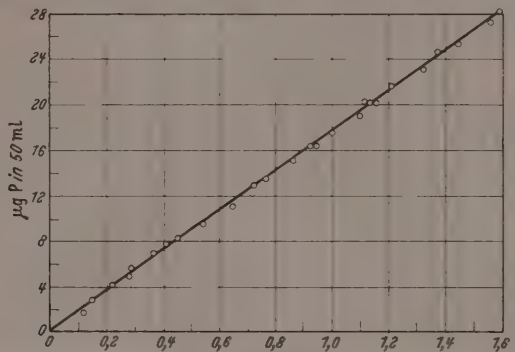


Abb. 2. Eichkurve für die Phosphorbestimmung nach ZINZADZE. Wellenlänge 890 mµ; 5 cm-Küvette; *Cs*-Photozelle; Formel: Ext. × 0,0176 = mg P/50 ml

Phosphatlösungen mit Eisenzusatz sowie an einer Reihe von Stählen bekannten Phosphorgehaltes Extinktionen erhalten, die ausnahmslos auf der aus reinen Phosphatlösungen erhaltenen Eichkurve liegen.

V. Praktische Erprobung

a) Blindwerte bei gesteigerter Empfindlichkeit

Die ursprüngliche Eichkurve war mit der 10 mm-Küvette aufgestellt worden und hatte sich als brauchbar erwiesen für einen Bereich von 20 bis 120 µg P/50 ml. Um die Bestimmung für kleine Phosphorgehalte noch empfindlicher zu gestalten, verwendeten wir auch die 50 mm-Küvette und konnten damit 4—25 µg P bestimmen. Die in diesem Fall gültige Eichkurve (wieder aufgestellt an Phosphatlösungen mit Eisenzusatz und an Normalstählen) zeigt Abb. 2.

Bei dieser erhöhten Empfindlichkeit ergibt sich als neue Schwierigkeit die Tatsache, daß die Phosphatgehalte der verwendeten Reagentien sich deutlich bemerkbar machen; auch zufällige Verunreinigungen im Lauf der Operationen lassen sich nicht völlig ausschließen. Nun kann man natürlich derartige Störungen durch Messung eines Blindwertes ausschalten, aber zuverlässig nur, wenn seine Reproduzierbarkeit gesichert ist. Wir haben deshalb nach mehrmonatiger Erfahrung mit unserem Verfahren sämtliche bisher gemessenen Blindwerte zusammengestellt und

statistisch ausgewertet. Daraus ergibt sich eine mittlere Abweichung des Einzelwertes von 1,8 Teilstrichen, d. h. 0,3 μg Phosphor. Diese Schwankungen verursachen, wenn man nach einer Einwaage von 0,1 g die Hälfte vom Filtrat des Carbonataufschlusses auszieht, einen mittleren Fehler im Phosphorgehalt von $\pm$ 0,0006% der Einwaage. Das ist mit Rücksicht auf das analytische Problem und im Vergleich zu anderen Verfahren nicht zuviel. Bei Gehalten unter 0,01% wird man, wenn irgend angängig, eine größere Einwaage nehmen.

b) Ergebnisse an Vergleichsproben

Die Geradlinigkeit und Reproduzierbarkeit unserer Eichkurve überzeugt an sich genügend von der Brauchbarkeit des Verfahrens. Wir

Tabelle 3. *Prüfung der Methode durch Analyse von Kontrollproben*

Probe	Prozent Phosphor	
	Soll	gefunden
Deutsche Kontrollprobe P 2/133	0,031	0,032
IRSID Nr. 2	0,012	0,011
IRSID Nr. 3	0,012	0,011
IRSID Nr. 4	0,013	0,010
IRSID Nr. 5	0,022	0,020
IRSID Nr. 11	0,013	0,011
IRSID Nr. 12	0,012	0,009
IRSID-Normale 001—1	0,009	0,009
IRSID-Normale 002—1	0,010	0,011
IRSID-Normale 004—1	0,035	0,035
IRSID-Normale 005—1	0,067	0,065
CTIFO Gußeisen B 56	0,040	0,042
CTIFO Gußeisen D 56	0,26	0,27

haben darüber hinaus noch einige uns zur Verfügung stehende, an anderer Stelle analysierte Kontrollproben nach diesem Verfahren untersucht. In Tab. 3 sind die von uns gefundenen Phosphorgehalte den angegebenen Gehalten gegenübergestellt.

c) Anwendungsbereich und Zeitbedarf

Wieweit das Verfahren auch bei legierten Stählen anwendbar ist, haben wir bisher noch nicht geprüft. Festgestellt ist nur, daß kleine Chromgehalte, die durch die Chromatfärbung beim Neutralisieren hinderlich sind, durch Zusatz von Hydrogensulfit unschädlich gemacht werden können.

Der Zeitbedarf ist nicht gerade gering, nach unseren Erfahrungen beträgt er im ganzen drei Stunden. Wir richten uns so ein, daß wir gleichzeitig eine ganze Reihe Proben ansetzen, die zusammen dann kaum mehr als die angegebene Zeit in Anspruch nehmen.

d) Gelegentliche Störungen

Bei der Anwendung des Verfahrens in einem längeren Zeitraum gab es gelegentlich eine überraschende Störung: Die Lösung wurde trübe während der Farbentwicklungszeit. Wir haben in einigen solcher Fälle die Trübung durch Zentrifugieren beseitigt und feststellen können, daß die Blaufärbung der nunmehr klaren Lösung die erwartete Intensität trotzdem hatte. Der Rückstand erwies sich nach spektralanalytischer Untersuchung als Kieselsäure mit einigen Beimengungen an allgemein besonders häufigen Elementen.

Anscheinend erleidet das in den Lösungen von der Probe her immer vorhandene (vielleicht durch Spuren aus den Glasgefäßen vermehrte) Kieselsäuresol unter unkontrollierbaren Einflüssen eine Alterung, die beim Erhitzen zwecks Entwicklung der Farbe zur Ausfällung führt. Vermeiden läßt sie sich nach unseren Erfahrungen an bisher reichlich hundert Analysen, wenn man die Reduktion mit Hydrogensulfit nicht in der Hitze durchführt. Die Reduktion in der Kälte dauert aber 12 Std. Wir führen sie über Nacht durch. Wegen des seltenen Auftretens dieser Trübung bedarf es zur völligen Klärung noch längerer Erfahrung, als wir bisher besitzen.

VI. Arbeitsvorschrift

a) Reagentien

1. Salpetersäure (1 : 1).
2. Natriumsulfatlösung (10 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in Wasser zu 100 ml lösen).
3. Natriumkaliumcarbonat, fest.
4. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung.
5. Gesättigte wäßrige Lösung von α-Dinitrophenol.
6. 1 *n* Schwefelsäure.
7. Konz. Schwefelsäure.
8. Kalt gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung.
9. Natriumhydrogensulfitlösung (15 g $Na_2S_2O_5$ in Wasser zu 100 ml lösen).
10. Zinzadze-Reagens (nach[17]): Man gibt in einen 3 Liter-Erlenmeyer-Kolben 1010 ml Schwefelsäure (25 n; D 1,66), dazu 40,5 g Molybdänsäureanhydrid und erhitzt unter gelegentlichem Umschwenken vorsichtig bis zur vollständigen Auflösung (keinesfalls bis zum Rauchen). Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf genau 1 Liter auf (Lösung I, leicht bläulich).

500 ml der Lösung I gibt man in einen 3 Liter-Erlenmeyer-Kolben, dazu 1,78 g Molybdänpulver und erhitzt zum Sieden (vorsichtig, s. o.!). Nach 15 min läßt man abkühlen und gießt von dem etwa vorhandenen geringfügigen Bodensatz ab in einen 500 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser auf und mischt. (Lösung II, intensiv grünlichblau.)

Man prüft den Reduktionswert der Lösung II, indem man 5 ml (mit Wasser angefeuchtete Pipette, nachher mit Wasser nachspülen — sonst falsches Volumen infolge der großen Viskosität!) mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt und mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Werden hierbei z. B. 10,0 ml Permanganatlösung verbraucht, so mischt man gleiche Volumina von Lösung I und Lösung II. Andernfalls mischt man in anderem Volumenverhältnis, und zwar immer so, daß

man eine Mischung (Lösung III) erhält, von der 5 ml 4,9 bis 5,1 ml 0.1 n Kaliumpermanganatlösung verbrauchen. Lösung III (tief indigoblau) ist mindestens 1 Jahr haltbar, der Ansatz reicht für etwa 2000 Analysen. Wenn ihr Kaliumpermanganatverbrauch unter 4,9 ml sinkt, muß sie neu angesetzt werden. Die Acidität soll zwischen 24,9 und 25,1 n liegen (Kontrolle durch Titrieren von 10 ml hundertfach verdünnter Lösung mit 0,1 n Natronlauge).

Zum Gebrauch verdünnt man Lösung III mit Wasser auf das zehnfache Volumen, wobei die Farbe nach gelbbraun umschlägt. Von dieser Lösung braucht man je Analyse 5 ml. Da sie nur beschränkt haltbar ist (etwa 24 Std), setzt man einen für die gerade vorliegende Analysenserie ausreichenden Vorrat täglich frisch an durch Verdünnen der Lösung III (hierbei Vorsichtsmaßnahmen mit der Pipette wie oben).

b) Ausführung

1. Überführung in Oxyde. Man wägt 0,1 g Stahl (bei Gehalten über 0,1% P entsprechend weniger) in eine geräumige Platinschale ein und löst durch Übergießen mit 2 ml Salpetersäure (1 : 1); geringfügige carbidische Rückstände oder Graphit stören nicht. Die Lösung wird mit 10 ml Natriumsulfatlösung versetzt, eingedampft und zur Zerstörung der Nitrate schwach geglüht (10 min bei etwa 800° C).

Eine Blindprobe macht den ganzen Analysengang mit.

2. Aufschluß. Zu dem Glührückstand fügt man 3 g $NaKCO_3$ hinzu (am besten mittels eines Glaslöffels passender Größe), bedeckt mit einem Platinblech und erhitzt bis zum klaren Schmelzen (etwa 5 min). Nach dem Abkühlen wird der Deckel mit heißem Wasser in die Schale hinein abgespült. Wenn der Schmelzkuchen, mit einer ausreichenden Menge Wasser (etwa 10 ml) versetzt, nach wenigen Minuten völlig zerfallen ist, gibt man 2—3 Tropfen Wasserstoffperoxyd hinzu, um das teilweise entstandene Permanganat als Mangandioxydhydrat abzuscheiden, und filtriert in einen 100 ml-Meßkolben. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen und kann zur Eisen- und Manganbestimmung nach bekannten Methoden verwendet werden.

3. Vorbereitungen zum Anfärben. Das Filtrat des Carbonataufschlusses füllt man mit Wasser auf 100 ml auf. Das hiervon zu entnehmende Volumen richtet sich nach dem Phosphorgehalt der Probe und nach der Empfindlichkeit der photometrischen Messung. (Wir ziehen bei Verwendung der 50 mm-Küvette im allgemeinen 20 ml aus, so daß 5—25 μg P vorliegen.) Diesen Auszug versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 5—10 Tropfen Dinitrophenollösung und neutralisiert zunächst roh durch tropfenweise Zugabe von konz. Schwefelsäure unter lebhaftem Schütteln (Überschäumen vermeiden!), bis der Indicator farblos ist. Dann versetzt man mit Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur Gelbfärbung und neutralisiert nun genau durch tropfenweises Zufügen von 1 n Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Färbung.

(Wenn die Probe Chrom enthält, stört hier die gelbe Farbe des Chromats. Man kann sie durch Zugabe von Hydrogensulfit vor der Neutralisation beseitigen.)

Zur Ausschaltung des stets vorhandenen Arsens säuert man die Lösung im Meßkolben mit 5 ml 1 n Schwefelsäure an und versetzt mit 5 ml Natriumhydrogensulfitlösung. Die Reduktion läßt sich im siedenden Wasserbad in 1 Std durchführen, dabei können aber u. U. Störungen auftreten (s. V, d). Will man diese mit Sicherheit ausschließen, so reduziert man in der Kälte in etwa 12 Std. Am besten bereitet man eine ganze Reihe Proben in der beschriebenen Weise vor, um sie am nächsten Morgen alle anfärben zu können.

4. Anfärben und Messen. Nach beendeter Reduktion versetzt man die Lösung mit 5 ml Zinzadze-Reagens (zehnfache Verdünnung der Lösung III) und stellt den Meßkolben für 30 min in ein siedendes Wasserbad, am besten mit einem Bleiring

beschwert, um ein Umfallen zu vermeiden. Dann kühlt man rasch, füllt zur Marke auf und schüttelt gut durch.

Man photometriert sofort, spätestens nach 4 Std, bei 890 mμ. Die Konstanz des Blindwertes ist häufig zu überprüfen, besonders bei neu angesetzten Reagentien. Die Eichkurve ermittelt man unter Anwendung des ganzen Analysenganges auf Normalstähle oder, wenn diese nicht in günstiger Abstufung zur Verfügung stehen, auf eine Reihe gleicher Einwaagen eines möglichst phosphorarmen Stahles mit steigenden Zusätzen einer sorgfältig bereiteten Phosphattestlösung.

Zusammenfassung

Verschiedene Molybdänblauverfahren werden untersucht und miteinander verglichen. Die Unsicherheit der mit zusätzlichen Reduktionsmitteln arbeitenden Verfahren wird belegt durch widersprechende Angaben in der Literatur und durch eigene Untersuchungen (Absorptionskurven, Einfluß der Acidität, der Entwicklungsdauer usw.) Diesen Verfahren erweist sich das Zinzadze-Verfahren, das bisher anscheinend wenig beachtet worden ist, als eindeutig überlegen.

Während andere Störungen leicht zu unterdrücken sind, läßt sich die durch Eisen verursachte mit Sicherheit nur durch vorherige Abtrennung des Eisens ausschließen. Diese Abtrennung ist wegen der Forderung nach verlustfreier Erfassung minimaler Mengen Phosphor schwierig; sie wird am besten mittels Carbonataufschlusses durchgeführt.

Das Verfahren ist sehr zuverlässig, wenn auch keine Schnellmethode. Erfahrungen über Blindwerte und über eine gelegentlich auftretende Störung werden mitgeteilt. Die Arbeitsvorschrift umfaßt einen Bereich von 5—120 μg P bei 0,1 g Einwaage.

Literatur

[1] Adelt, M., u. G. A. Gruendler: Arch. Eisenhüttenwes. **19**, 21 (1948); vgl. diese Z. **129**, 438 (1949). — [2] Bäckström, N.: Jernkontorets Ann. **137**, 849 (1953). — [3] Bohnstedt, U.: Ann. Univ. Saraviensis **6**, 37 (1957). — [4] Boltz, D. F., u. M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **19**, 873 (1947). — [5] Carles, J.: Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 255 (1956); vgl. diese Z. **156**, 237 (1957). — [6] Charlot, G., u. D. Bezier: Analyse minérale quantitative. Paris 1955, S. 637. — [7] Charlot, G., u. D. Bezier: wie [6], S. 201. — [8] Fresenius, W., u. G. Jander: Hdb. anal. Chem., Teil III, Va β, Band Phosphor. — [9] Gates, O. R.: Analyt. Chemistry **26**, 730 (1954); vgl. diese Z. **146**, 142 (1955). — [10] Hahn, F. L., u. R. Luckhaus: diese Z. **149**, 172 (1956). — [11] Jean, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 157 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953). — [12] Kitson, R. E., u. M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 379 (1944). — [13] Koch, W.: In Hdb. Eisenhüttenlab., Bd. II, S. 492 (1941). — [14] Martin, J. B., u. D. M. Doty: Analyt. Chemistry **21**, 965 (1949); vgl. diese Z. **134**, 148 (1951/52). — [15] Specht, F.: Quantitative anorganische Analyse in der Technik, Verlag Chemie, Weinheim 1953, S. 212. — [16] Zimmermann, M.: Photometrische Metall- und Wasseranalysen. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart 1954, B-a 4 (53). — [17] Zinzadze, Ch.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 227 (1935); vgl. diese Z. **106**, 284 (1936).

Dr. U. Bohnstedt, Deutsche Edelstahlwerke A.G., Krefeld, Gladbacher Str. 578

Aus dem Chemiewerk Greiz-Dölau

Über die komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Mangan nebeneinander

Von
G. Martens und K. Schwarz

(Eingegangen am 13. Juni 1957)

Für die Bestimmung von Kupfer und Mangan nebeneinander sind in der Literatur viele Verfahren beschrieben worden, von denen aber die Mehrzahl einen beträchtlichen Aufwand an Zeit und Apparatur erfordert. Dies gilt besonders für die Trennungsverfahren auf physikalisch-chemischem Weg (Elektroanalyse, Polarographie usw.) oder mit Hilfe organischer Fällungsreagentien.

Wir haben nun anhand der einschlägigen Fachliteratur ein Verfahren ausgearbeitet, mit dessen Hilfe es möglich ist, Kupfer und Mangan nebeneinander durch komplexometrische Titration zu bestimmen. Das Verfahren kann als Schnellmethode zur Überwachung der Produktion eines Kupfer und Mangan enthaltenden Katalysators sowie zur Analyse der anfallenden Zwischenprodukte und der verwendeten Rohstoffe dienen, soweit die letzten Kupfer und Mangan nebeneinander enthalten. Ist in dem Material nur eine Komponente vorhanden, so erfolgt die Untersuchung in bekannter Art, z. B. die Manganbestimmung nach Biedermann u. Schwarzenbach[1] oder nach Flaschka[2], die Kupferbestimmung nach Theis[4] oder Wehber[5].

Die Manganbestimmung nach Flaschka[2] wird durch anwesendes Kupfer nicht behindert, während umgekehrt die Kupferbestimmung in Anwesenheit von Mangan nach den bisher bekannten Arbeitsweisen nicht gelingt. Unser Verfahren besteht nun darin, daß wir in einem Teil der zu untersuchenden Probe die Summe von Mangan und Kupfer feststellen, in einem anderen Teil das Mangan allein bestimmen und den Kupfergehalt schließlich aus der Differenz berechnen.

Zur Titration der Summe wird die Verdrängungsmethode mit der Methode der Rücktitration kombiniert, und das in acetatgepufferter Lösung enthaltene Kupfer und Mangan durch Zugabe von Zinkkomplexonat ausgetauscht. Nachdem dann das frei gewordene Zink durch einen Überschuß von 0,01 m Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA-)Lösung wieder gebunden worden ist, titriert man mit 0,01 m Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz als Indicator zurück. Die Summentitration gegen Eriochromschwarz T müßte eigentlich in ammoniakalischer Lösung

durchgeführt werden. In diesem p_H-Bereich ist aber kein Umschlag zu erhalten. Das erklärt sich vielleicht daraus, daß im ammoniakalischen Gebiet die Komplexkonstante des Kupferkomplexonates einen kleineren oder etwa den gleichen Wert hat wie die des Zinkkomplexonats. Der Austausch zwischen Kupfer und Zink wird daher unvollständig und die nicht komplex gebundenen Kupferionen blockieren den Indicator. Dagegen ist in acetatgepufferter Lösung der Austausch des Kupfers quantitativ, was schon rein äußerlich an der Vertiefung der blaugrünen Farbe des gebildeten Kupferkomplexonats zu beobachten ist. Die Komplexkonstante des Mangans ist im allgemeinen kleiner als die des Zinks. Der Austausch wird deshalb nicht quantitativ erfolgen. Das stört aber bei der Bestimmung nicht, denn Manganionen lassen sich gegen Eriochromschwarz T direkt titrieren. Nach erfolgter Zugabe des Zinkkomplexonates fügt man einen Überschuß an 0,01 m ÄDTA-Lösung zu und titriert anschließend mit 0,01 m Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz T zurück. Diese Arbeitsweise wurde gewählt, weil der Umschlag von Blau nach Rot besser zu erkennen ist als der umgekehrte Farbübergang und weil man außerdem beim Arbeiten mit 2 Maßlösungen den Umschlag mehrmals hin- und herpendeln lassen kann, um dann aus mehreren Ablesungen den Mittelwert zu ziehen[3]. Bei der Rücktitration der ÄDTA-Lösung mit Zinksulfatlösung empfiehlt es sich, die Lösung bis zum Sieden zu erhitzen. Zur besseren Erkennung des Umschlags blickt man von oben in den auf einer weißen Unterlage stehenden Titrierkolben. Bei Kunstlicht ist der Endpunkt schwer erkennbar.

Bei der Titration des Mangans für sich allein werden Kupfer und etwa anwesendes Eisen mit Kaliumcyanid maskiert[2]. Die Summentitration gelingt jedoch nur in Anwesenheit sehr kleiner Eisenmengen. In Lösungen mit einer Fe-Konzentration von 10—50 mg Fe/l ist mit Eriochromschwarz T kein Umschlag zu erhalten, Eisenkonzentrationen von 3—8 mg Fe/l bedingen einen Mehrverbrauch an Maßflüssigkeit und starkes Schleppen des Umschlages, Eisenmengen unter 3 mg Fe/l haben keinen merklichen Einfluß mehr auf das Analysenergebnis.

Experimenteller Teil

Reagentien

1. 0,01 m ÄDTA-Lösung. Man löst etwa 3,8 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat in Wasser, füllt auf 1000 ml auf und stellt den Faktor gegen 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung.

2. 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung. 2,8813 g reinstes $ZnSO_3 \cdot 7\,H_2O$ werden zum Liter gelöst. Der Gehalt der Lösung wird gravimetrisch überprüft.

3. Pufferlösung. 54 g NH_4Cl und 350 ml NH_4OH-Lösung (D 0,9) werden zum Liter gelöst.

4. Eriochromschwarz T-Indicator. Der Farbstoff wird mit 400 Teilen NaCl feinst verrieben. Er ist in dieser Form unbegrenzt haltbar.

Arbeitsvorschrift

Zur Analyse werden zweckmäßig nicht mehr als 0,15—0,16 g Katalysator eingewogen und in Schwefelsäure 1 : 1 und Wasserstoffperoxyd gelöst. Anschließend wird abgekühlt und auf 1000 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt. Bei größeren Einwaagen macht sich der störende Einfluß des Eisens bemerkbar. Zur Bestimmung verdünnt man 10 ml Lösung mit 100 ml bidest. Wasser, versetzt mit etwa 0,2 g Zinkkomplexonat und stellt durch Zugabe von 0,5 g Natriumacetat auf einen p_H-Wert von 6—6,5 ein.

Nach Erhitzen der Lösung auf 70—80° C und Zugabe einer Spatelspitze Eriochromschwarz T fügt man 0,01 m ÄDTA-Lösung im Überschuß zu und titriert bei Siedetemperatur mit 0,01 m Zinksulfatlösung zurück. Der Verbrauch für die Summe Kupfer und Mangan errechnet sich durch Subtraktion der verbrauchten ml $ZnSO_4$-Lösung von der vorgelegten ÄDTA-Lösung.

Zur Bestimmung des Mangans entnimmt man ebenfalls 10 ml und titriert nach der Methode von Flaschka[2]. Die entnommene Probe wird mit 100 ml bidest. Wasser verdünnt und anschließend mit 0,5 g Kaliumnatriumtartrat, 5—6 ml Pufferlösung etwa 0,1 g Ascorbinsäure und 0,1—0,2 g Kaliumcyanid versetzt. Nach Erwärmen auf 70—80° C titriert man mit 0,01 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T von Rot nach Blaugrün. Durch Subtraktion des Manganverbrauchs vom Verbrauch für die Summe errechnet sich der Verbrauch für Kupfer.

Tabelle 1

Summenbestimmung			Mn-Bestimmung	Daher gefunden	
Vorgelegt ml 0,01 m ÄDTA-Lösung	Verbraucht ml 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung	Differenz ml	Verbraucht ml 0,01 m ÄDTA-Lösung	% MnO_2	% CuO
3,50	1,87	1,63	0,87	46,84	37,47
3,02	1,41	1,61	0,84	46,30	36,97
3,40	1,76	1,64	0,87	46,84	37,96
2,85	1,21	1,64	0,87	46,84	37,96
4,34	2,73	1,61	0,88	47,40	36,00
3,47	1,84	1,63	0,88	47,40	36,97
2,83	1,23	1,60	0,86	46,30	36,48
3,98	2,34	1,64	0,87	46,84	37,96
4,56	2,92	1,64	0,87	46,84	37,96
3,71	2,08	1,63	0,88	47,40	36,97
			Sollwerte	46,82	36,03

Ergebnisse. Für die Bestimmungen wurden 0,1614 g Katalysator mit 36,03% CuO und 46,82% MnO_2 eingewogen, die Lösung wurde auf 1000 ml aufgefüllt, 10 ml davon wurden zur Bestimmung entnommen.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur komplexometrischen Summenbestimmung von Mangan und Kupfer beschrieben, bei dem die zu untersuchende Lösung bei p_H 6—6,5 nach Zusatz von Zinkkomplexonat mit 0,01 m ÄDTA-Lösung im Überschuß versetzt und der ÄDTA-Überschuß dann mit 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung gegen Erichromschwarz T als Indicator

zurücktitriert wird. Eisen ist nur in Höchstmengen von 3 mg Fe/l zulässig. Größere Mengen stören. Mangan allein kann neben Kupfer nach bekannten Verfahren bestimmt werden, der Cu-Gehalt ergibt sich aus der Differenz.

Wir danken den Herren Ing.-Chem. G. Hess und Ing.-Chem. S. Hartmann für die Beschaffung des Zinkkomplexonates und für das jederzeit gezeigte fördernde Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia (Zürich) **2**, 56 (1948). — [2] Flaschka, H.: Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); vgl. diese Z. **143**, 217 (1954). — [3] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **143**, 330 (1954). — [4] Theis, M.: diese Z. **144**, 275 (1955). — [5] Wehber, P.: diese Z. **149**, 244 (1956).

Ing.-Chem. Gerhard Martens, Essen-Altenessen, Schlusenkamp 7

Mitteilung aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens und Halske AG, München

Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden

4. Mitteilung: Die Bestimmung des Kupfers*

Von
K. Riedel

(Eingegangen am 6. Juli 1957)

Für die Beurteilung von Nickellegierungen als Werkstoff für Oxydkathoden ist nicht nur die Kenntnis der Menge an Zusatzkomponenten wichtig, sondern ebenso die der Verunreinigungen. Zu letzteren gehört Kupfer. Während es in normalen, niedrigen Mengen ($< 0{,}02\%$ Cu) für den Verstärkerröhrenbau harmlos ist, tritt bei größerem Kupfergehalt Sublimation mit nachfolgenden Isolationsschäden auf, da Kupfer viel leichter als Nickel oder Kobalt verdampft.

Die Suche nach einem passenden Verfahren zur analytischen Bestimmung von Kupfer muß zunächst der Tatsache Rechnung tragen, daß der Nickelüberschuß gegenüber dem Kupfer durchschnittlich etwa 10000 : 1 beträgt. Anderseits muß der Arbeitsgang die Einfachheit einer Betriebsmethode besitzen. Wie bei den früher beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Magnesium[6], Mangan[2] und Aluminium[3] ist auch hier die Colorimetrie die beste Bestimmungsmethode. Sie gestattet, kleinste Mengen bequem zu erfassen, so daß man mit 100 mg Einwaage auskommt.

* 3. Mitteilung: G. Eckert, diese Z. **153**, 261 (1956).

Aus der langen Reihe farbiger Kupferverbindungen mit anorganischen und organischen Komponenten ist die Verbindung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (kurz Na-a-Carbat) am häufigsten untersucht und verwandt worden. Wegen der geringen Selektivität der Reaktion stören viele Elemente, doch können die meisten davon für die colorimetrische und auch für die nephelometrische Kupferbestimmung komplex gebunden und damit unschädlich gemacht werden. Ein noch wirksameres Mittel besteht darin, die Kupferverbindung mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, zu extrahieren. Berücksichtigt man dabei, daß die Bindungsfestigkeit der einzelnen Metallcarbate verschieden ist, ein Metall also das schwächer gebundene andere aus der Carbat-Verbindung verdrängen kann, so läßt sich die Selektivität wesentlich erhöhen[7]. Diese Methode liegt auch der hier zu beschreibenden Arbeitsweise zugrunde.

Am Ende der Verdrängungsreihe[2,4,8] (soweit sie für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gilt) stehen der Reihe nach die Elemente:

$$\ldots \text{Mn} \ldots \text{Fe}^{\text{III}} \quad \text{—Cd—Pb—Bi—Ni, Co—Cu—Ag—Hg.}$$

Jeweils ein Metall verdrängt unter gleichen Bedingungen die links neben ihm stehenden aus ihren Carbat-Verbindungen. Je größer der Abstand der Metalle innerhalb dieser Reihe voneinander ist, um so rascher und vollständiger verläuft die Verdrängung. Da Silber und Quecksilber im Kathodennickel nicht vorliegen, wird beim Ausschüttelungsvorgang zunächst nur Kupfer und erst von weiterem, überschüssigem Carbat auch Nickel (dann Eisen usw.) gebunden werden. Die Abtrennung von Eisen und den anderen störenden, links in der Verdrängungsreihe stehenden Elementen gelingt aber sofort, wenn man mit Cadmium- bzw. Bleicarbat statt mit Natriumcarbat extrahiert. Diese beiden Elemente haben auch den Vorteil, in Tetrachlorkohlenstoff (als Extraktionsmittel) farblos lösliche Carbate zu bilden, so daß ihre Anwesenheit die colorimetrische Bestimmung von Kupfer nicht behindert. Eine Trennung Kupfer, Nickel (letzteres bildet auch ein gefärbtes Carbat) erscheint dadurch jedoch noch nicht ohne weiteres möglich, da ja das Nickel zwischen Kupfer und Cadmium bzw. Blei steht. Berücksichtigt man jedoch, daß Kupfer vor dem Nickel quantitativ gegen Cadmium in die organische Phase ausgetauscht wird, so ist auf diesem Wege zum mindesten eine Kupferanreicherung zu erzielen.

Neben der Stellung des betreffenden Metalles in der Verdrängungsreihe ist auch die Austauschgeschwindigkeit für die Brauchbarkeit der Trennungsoperation mitentscheidend. So läßt sich zeigen[2,4,8], daß Blei und Cadmium eindeutig *vor* Nickel einzuordnen sind, daß aber andererseits der Austausch dieser beiden Metalle gegen Nickel im Gegensatz zur praktisch momentan verlaufenden Reaktion gegen Kupfer außer-

ordentlich stark gehemmt ist[4]. Auf diese Weise konnten Šedivec und Vašák[7], sowie in einer späteren Arbeit auch Claassen und Bastings[1] * durch Ausschütteln mit Bleicarbat eine weitgehend störungsfreie Kupferbestimmung auch in Nickelsalzen erzielen. Dies setzt aber voraus, daß wegen der beschriebenen verschiedenen Austauschgeschwindigkeiten sehr kurze Schüttelzeiten eingehalten werden.

Mif Sicherheit läßt sich dagegen auch bei extremem Verhältnis Cu : Ni (z. B. 1—2 μg Cu neben 100000 μg Ni) eine Störung durch etwa mitausgetauschtes Nickel auf folgende Weise vermeiden.

Die erste Ausschüttelung mit Cadmiumcarbat ergibt, wie erwähnt, eine Kupferanreicherung. Die Elemente Nickel-Kupfer liegen nach dem Ausschütteln in der org. Phase ungefähr im Verhältnis 1 : 1 vor. Aus der abgetrennten organischen Phase werden jetzt das in ihr enthaltene ganze Kupfer, der extrahierte Anteil Nickel und unausgetauschtes Cadmium von einer dem Carbat-Anion annähernd äquivalenten Menge Quecksilbersalz in eine neue wäßrige Phase zurückgeführt. In dieser maskiert man das Nickel mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA), dessen Überschuß vorteilhaft mit Magnesiumsulfat-Lösung zurückgenommen wird. Durch erneute Extraktion mit Cadmiumcarbat in Tetrachlorkohlenstoff wird jetzt das gesamte Kupfer als *einziges* färbendes Metall erfaßt. Diese Arbeitsweise ermöglicht im Gegensatz zu anderen auch dann noch eine reibungslose Kupferbestimmung, wenn die sonst so störenden Elemente Silber und Quecksilber *in geringen Mengen*, z. B. als Verunreinigungen, anwesend sein sollten.

Arbeitsvorschrift

Die Einwaage, die etwa 20—40 μg Kupfer enthalten soll (z. B. 100 mg Kathodennickel), wird in wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst. Nach dem Abdampfen des größten Teils des Säureüberschusses wird mit etwas dest. Wasser aufgenommen, so daß nach Zusatz von 5 ml Pufferlösung das Volumen 50 ml beträgt. Diese Lösung wird in einem 100 ml-Schütteltrichter mit 10 ml einer Cadmiumcarbatlösung in Tetrachlorkohlenstoff ungefähr $^1/_2$ min** geschüttelt. Die organische Phase wird unter Nachspülen mit etwa 2 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff quantitativ abgetrennt; der wäßrige Anteil wird verworfen.

Die Tetrachlorkohlenstoff-Phase wird wieder in den gesäuberten Schütteltrichter übergeführt, mit 5 ml Pufferlösung, etwa 40 ml destillertem Wasser und 5 ml einer 0,010%igen Quecksilber(II)-chloridlösung versetzt. Nach dem Schütteln bis zur Farblosigkeit der organischen Phase (sollte das wider Erwarten nicht gelingen, so wird $^1/_2$ ml-weise weitere Quecksilber(II)-chloridlösung zugesetzt) wird diese abgetrennt. Zur wäßrigen Schicht im Schütteltrichter, die das Kupfer enthält, wird

* Die Verff. gehen aus von der von Malatesta[5] gefundenen Löslichkeitsskala der Metallcarbate, in der Blei erst nach Nickel erscheint, im Gegensatz zu der für das Zweiphasensystem Chloroform/Wasser bzw. Tetrachlorkohlenstoff/Wasser geltenden Verdrängungsreihe.

** Innerhalb dieser Zeit wird alles Kupfer quantitativ erfaßt. Ein längeres Schütteln hat nur ein steigendes Mitextrahieren von Nickel zur Folge.

1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung gegeben. Nach jeweiligem Durchmischen kommen noch hinzu: 2 ml 0,1 n Magnesiumsulfat-Lösung und 10 ml Cadmiumlösung. Man schüttelt wieder 1—2 min, läßt dann die Tetrachlorkohlenstoff-Phase durch ein trockenes Filter (zur Abtrennung von Wasser) in eine Küvette ab und mißt die Extinktion. Den Gehalt an Kupfer entnimmt man einer entsprechenden Eichkurve. Wir verwendeten für die Messungen das Photometer Eppendorf (Filter Hg 436 nm, 20 mm Schichtdicke).

Reagentien

Cadmiumcarbaminatlösung. Getrennt voneinander werden in je 25 ml dest. Wasser 40 mg Natriumdiäthyldithiocarbaminat p. a. und 80 mg $CdCl_2 \cdot 6H_2O$ [oder 80 mg $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$] gelöst. Man mischt beide Lösungen gut in einem 250 ml-Schütteltrichter, extrahiert das ausgeschiedene Cadmiumcarbat mit 2×100 ml Tetrachlorkohlenstoff p.a. und füllt die vereinigten organischen Phasen mit Tetrachlorkohlenstoff p. a. auf 500 ml auf.

Pufferlösung p_H 3,5 : 1,5 g $NH_4C_2H_3O_2$ und 25 ml CH_3COOH werden auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt.

Quecksilber(II)-chloridlösung: 10 mg $HgCl_2$ werden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

ÄDTA-Lösung: 3,72 g Dinatrium-ÄDTA werden mit dest. Wasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt.

Beleganalysen

In Tab. 1 sind nur die Werte wiedergegeben, die für 5—60 μg Cu bei Zusatz von Fremdelementen, und zwar jeweils 100 mg Ni und je 1000 μg Fe^{III}, Mn, Ti, Al, Mg, Co erhalten worden sind.

Tabelle 1

Vorgelegtes Cu μg	Gemessen nach etwa 15 min				Gemessen nach 4 Std
	Skalenteile	gefundenes Cu μg	Abweichung μg Cu	% Fehler	Skalenteile
5	10,4	5,0	0	0	11,0
10	19,7	9,6	— 0,4	4	20,5
15	29,1	15,5	+ 0,5	3	29,1
20	36,5	19,0	— 1,0	5	36,8
25	43,5	24,5	— 0,5	2	43,4
30	50,1	29,0	— 1,0	3	53,6
35	56,3	34,0	— 1,0	3	55,7
40	61,7	39,5	— 0,5	1,3	63,8
45	68,8	45,5	+ 0,5	1,1	69,5
50	73,3	50,0	0	0	74,5
55	76,6	53,5	— 1,5	2,7	
60	81,7	58,5	— 1,5	2,5	

Wie aus der letzten Spalte zu ersehen ist, bleibt die Farbstärke lange Zeit erhalten, so daß die Messung innerhalb einer Stunde nach dem Anfärben erfolgen kann. Es empfiehlt sich aber, die gefärbte Lösung während des Stehenlassens vor intensiver Beleuchtung zu schützen (vgl. [1]). Die Standardabweichung aus den aufgeführten und anderen Analysen beträgt $\pm$ 3%.

Bemerkungen

Mit 10 ml Carbatlösung können etwas über 100 μg Kupfer extrahiert werden; 1 μg Kupfer ist in der organischen Phase schon erkennbar. — Die Quecksilberlösung ist in ihrer Konzentration auf die Cadmiumcarbatlösung abgestimmt. Quecksilber muß in kleinem Überschuß vorhanden sein, da erst *nach* allem Cadmium und Nickel das Kupfer in die *wäßrige Phase zurückgedrängt* wird. Ist der Quecksilberüberschuß, der in der wäßrigen Schicht bleibt, dagegen zu groß, so besteht die Gefahr, daß das Kupfer bei der Rückextraktion nicht mehr ganz erfaßt wird. Abweichungen von den Konzentrationen der Lösungen ziehen daher Fehler nach sich. — Nach diesem Verfahren wird bei uns schon seit etwa 4 Jahren störungsfrei gearbeitet. Die Arbeitszeit beträgt bei vorbereiteten Lösungen etwa $^1/_2$ Std.

Zusammenfassung

Es wird ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Kathodennickel angegeben, welches auf der Extraktion als Kupfercarbat in Tetrachlorkohlenstoff bei $p_H > 3{,}5$ und dessen Extinktionsmessung beruht. Das Kupfer wird zunächst angereichert und dabei gleichzeitig von den meisten Begleitelementen getrennt; mitextrahiertes Nickel wird vor der Anfärbung mit ÄDTA maskiert.

Das Verfahren läßt sich selbst bei Anwesenheit von geringen Mengen Silber und Quecksilber anwenden und eignet sich demnach zur Kupferbestimmung in den verschiedensten Reinmetallen und Legierungen.

Literatur

[1] Claassen, A., u. L. Bastings: diese Z. **153**, 30 (1956). — [2] Eckert, G.: diese Z. **148**, 14 (1955/56). — [3] Eckert, G.: diese Z. **153**, 261 (1956). — [4] Eckert, G.: diese Z. **155**, 23 (1957). — [5] Malatesta: Chim. e Ind. **23**, 319 (1941). — [6] Noddack, W., G. Eckert u. K. Riedel: diese Z. **147**, 417 (1955). — [7] Šedivec V., u. V. Vašák: Chem. Listy **45**, 435 (1951); vgl. diese Z. **137**, 268 (1952/53). — [8] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 259 (1956).

K. Riedel, i. Fa. Siemens-Halske A. G., München, St.-Martinstr. 76

National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Triäthylentetramin (Trien) als analytisches Reagens*

II. Photometrische Titrationen von Kupfer neben anderen Metallen

Von

H. Flaschka und A. Soliman

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1957)

Im ersten Teil dieser Reihe[1] wurde über die theoretischen Grundlagen berichtet und die Titration reiner Kupferlösungen unter verschiedenen Bedingungen eingehend behandelt. Es wurde gezeigt, daß im p_H-Bereich von ungefähr 5—10 für die photometrische Titration bei graphischer Auswertung leicht lokalisierbare, scharfe Knickpunkte erhalten werden. Unterhalb p_H 5 tritt mit fallendem p_H-Wert schnell ansteigende Dissoziation des Kupfer-Trienkomplexes auf, was eine zu starke Kurvatur in der Nähe des Endpunktes bewirkt. Dies konnte anhand der α_H-Kurven (siehe Abb. 1 der ersten Mitteilung)* vorausgesagt werden. Die Kupferbestimmung ist daher bei p_H-Werten höher als 5 durchzuführen.

Um nun für das Kupfer selbst, viel mehr aber noch für Fremdmetalle eine Hydroxydfällung bei höherem p_H-Wert zu vermeiden, ist die Anwesenheit eines Hilfskomplexbildners nötig. Deshalb wurden die Untersuchungen auch in Gegenwart von Ammoniak, Tartrat und vor allem Citrat durchgeführt. Sieht man von der in diesem Zusammenhange völlig unwesentlichen Verschiebung des Absorptionsmaximums in Gegenwart von Ammoniak ab, dann hat die Anwesenheit der genannten Substanzen keinen Einfluß auf die Kupferbestimmung und den p_H-Bereich, soweit es sich um reine Kupferlösungen handelt.

In Gegenwart von Fremdmetallen allerdings kann der Hilfskomplexbildner durch ungünstige Verschiebung des Verhältnisses der scheinbaren Stabilitätskonstanten der Trienate von Kupfer und Fremdmetall zu Störungen führen, wie es eingehender weiter unten am Beispiel von Nickel gezeigt werden wird.

Wenn nicht irgendwelche Besonderheiten auftreten, wie es völlig unerwartet bei Aluminium und Chrom der Fall ist, dann sind für Störungen an sich nur die in der Tab. 1 der ersten Mitteilung* genannten Metalle näher in Betracht zu ziehen. Alle übrigen Metalle haben gegenüber dem Aminostickstoff eine zu geringe Affinität, als daß Komplexbildung mit Trien in nennenswertem Ausmaße zu befürchten wäre. Von den in der Tabelle erwähnten Metallen liegen hinsichtlich der Stabilitätskonstanten

* I. Teil: diese Z. **158**, 254 (1957).

die meisten weit mehr als die geforderten sechs Zehnerpotenzen vom Kupfer ab, so daß von ihnen auch in sehr ungünstig gelagerten Fällen kaum eine Störung zu erwarten ist.

In der Tat erwiesen sich auch die folgenden Metallionen bis zu mehr als der 100-, ja sogar 1000fach molaren Menge (bezogen auf Kupfer) als völlig wirkungslos: Alkalien, Erdalkalien*, Mg, Mn, Zn, Cd, Fe^{III},

Tabelle 1. *Kupferbestimmungen in Gegenwart von Fremdionen*
Alle Lösungen enthielten Citrat. Titriert wurde mit 0,100 m Triensulfat

ml 0,0100 m Kupfersulfat		Fremdionen in 0.1 m Lösung In Klammer ml Losung	Titrations-p_H	
gegeben	gefunden			
3,61	3,63	Cd(2) Pb(3) As(3)	10	
5,00	5,06	Al 10 ml 1 m	10	
6,74	6,73	Fe(4) Al(5)	5	
5,06	5,06	Pb(5) Fe(1)	10	
7,32	7,30	Co(3) Bi(3) Al(3)	5	
2,16	2,16	Fe(2) Be(5) VO_3(3)	10	
5,00	5,05	Co(10)	5	
5,00	5,00	Ni 10 ml 1 m	5	
5,00	4,97	Ni(20) Co(5) Fe(5) Mn(3)	5	
9,31	9,33	Ni(6) Hg(1) Ca(15)	5	KBr-Zusatz
1,59	1,60	Ni(6) Co(3) UO_2(2) La(3)	5	
5,00	4,87	Ni(15)	3,5	zu tief!
3,66	3,66	Al(5) Mg(8) Ca(5) Fe(2)	10	

Bi, Ga, In, Tl, Ag, As, Sb, Be, La, Y, Mo, V, Zr, Th, UO_2. Andere Metallionen standen zur Prüfung nicht zur Verfügung. Die Möglichkeit, daß Störungen unvorhergesehener Art auftreten, ist in diesen Fällen dann nicht auszuschließen.

Soweit der Ausdruck „Störung" bisher gebraucht worden ist, bezieht er sich auf ungünstige Beeinflussung der Komplexbildung oder Reaktionskinetik usw. Natürlich kann eine Titration mit photometrischem Endpunkte auch unmöglich werden, wenn die Eigenfarbe eines Metalliones oder die Farbe seines Komplexes mit dem Hilfskomplexbildner so intensiv ist, daß es nicht mehr möglich ist, vor Beginn der Titration die Absorption der Probe auf 100% zu kompensieren. In den von uns studierten Fällen liegt bei der Wellenlänge, bei der gearbeitet wird, die Absorption der meisten Verbindungen so tief, daß Komplikationen nicht auftreten oder durch geeignete Verdünnung unschwer behoben werden können. Einzig Fe^{III} bei p_H 10 und Cr^{III} sind hier stärkeren Begrenzungen unterworfen.

Sieht man hiervon ab, dann sind die genannten Metallionen in Gegenwart von Citrat und Ammoniak im p_H-Bereich 5—10 ohne jede Wirkung.

* In Gegenwart von Strontium und Barium darf keine Trien*sulfat*lösung als Titrationsmittel verwendet werden.

Störmetalle und Behebung der Störungen

Über die wenigen Metalle, die besonderer Maßnahmen bedürfen, sei im Nachstehenden genauer berichtet.

Quecksilber. Die Stabilitätskonstante des Hg-Trien-Komplexes liegt etwa fünf Größenordnungen höher als die der entsprechenden Kupferverbindung. Das bedeutet, daß Quecksilber vor dem Kupfer mit Trien reagieren muß. Nun hat aber Schwarzenbach[2] gemessen, daß die scheinbaren Stabilitätskonstanten des Hg-Trienates in 0,5 n KCl- bzw. 0,5 n KBr-Lösung nur $10^{11,3}$ bzw. $10^{6,5}$ betragen, was durch die hohe Stabilität der betreffenden Halogenkomplexe bewirkt wird. Dieses Absinken der scheinbaren Stabilität ist nun zur vollen Maskierung des Quecksilbers mehr als ausreichend. Versuche ergeben in Übereinstimmung damit, daß die Kupfertitration neben Quecksilber in bromidhaltiger Lösung absolut einwandfrei verläuft.

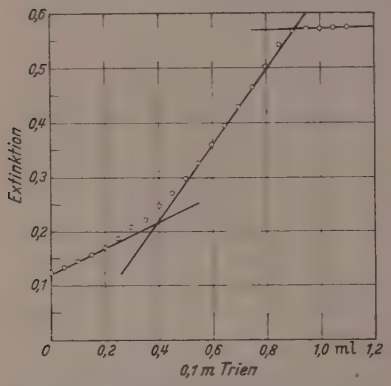


Abb. 1. Titration von 4,0 ml Ni- und 5,0 ml Cu-Lösung (je 0,010 m) in Gegenwart von Tartrat bei $p_H > 12$. mit 0,10 m Triensulfatlösung. Der erste Knick entspricht dem Nickel, der zweite dem Kupfer

Nickel. Die Forderung nach einem Unterschied von etwa sechs Zehnerpotenzen ist bei den Stabilitätskonstanten der Trienate von Kupfer und Nickel gerade eben erfüllt. Demgemäß läßt sich, wie experimentell gezeigt worden ist, Kupfer auch einwandfrei in Anwesenheit von Nickel bei etwa p_H 5—6 titrieren. Will man mit dem p_H-Wert höher gehen, dann muß zur Vermeidung von Fällungen ein Hilfskomplexbildner zugesetzt werden, im einfachsten Falle Ammoniak. Hiermit tritt aber sofort eine Änderung der Stabilitätsverhältnisse auf. Kupfer bindet viel stärker als Nickel, so daß sich das Verhältnis der scheinbaren Stabilitätskonstanten der Trienkomplexe zuungunsten des Kupfers verschiebt. Für eine Totalkonzentration von Ammoniak 0,1 m sind die ungefähren log β-Werte gemäß Schwarzenbachs[3] graphischer Darstellung 8 (Cu) und 4 (Ni). In Ammoniakpuffer von p_H 10 kann daher durch Titration nur die Summe beider Metalle festgestellt werden. Das Verhältnis der scheinbaren Stabilitätskonstanten ist auf etwa zwei Zehnerpotenzen zusammengeschrumpft.

Es ist bemerkenswert, daß man die Änderung u. U. bis zur völligen Umkehr der Titrationsmöglichkeiten treiben kann. In tartrathaltiger Lösung, die mit Natronlauge stark alkalisiert ist, zeigt die Titrationskurve

zwei Knickpunkte. Der erste Knick, mit ziemlich starker Kurvatur, entspricht dem Nickel, das also vor dem Kupfer titriert wird. Der zweite, sehr scharfe Knick liegt beim Kupferendpunkt, wie man Abb. 1 entnehmen kann, wo 4 ml Nickelsulfat- und 5 ml Kupfersulfatlösung (beide 0,1 m) mit 0,1m Trienlösung titriert worden sind. Die Möglichkeit, auf diese Art Nickel und Kupfer in einer Lösung zu titrieren, muß aber noch in Anwesenheit anderer Metalle näher studiert werden.

Wichtig ist der abschließende Befund, daß Kupfer in Gegenwart von Tartrat bei p_H 5 selbst neben großen Mengen Nickel einwandfrei bestimmt werden kann.

Kobalt. Bei p_H-Werten von 5—6 stört Kobalt die Kupferbestimmung nicht, gleichgültig ob mit oder ohne Citrat (Tartrat) gearbeitet wird. Bei höheren p_H-Werten besonders in Gegenwart von Ammoniak treten tiefe Verfärbungen auf, offenbar durch Oxydationsprozesse bewirkt, die den Komplexbildungen parallel laufen. Abgesehen von der Störung durch die starke Eigenfarbe der Lösung ist die Extinktion solch einer Lösung auch zeitlich inkonstant, was eine Titration mit photometrischem Endpunkte illusorisch macht. Zusatz von Ascorbinsäure bringt wohl eine Verbesserung, ohne jedoch voll befriedigen zu können.

Aluminium. Die Kupferbestimmung wird völlig unerwartet in gewissen p_H-Bereichen durch Aluminium sehr gestört. Bei einem p_H-Wert von etwa 7 in Gegenwart von Aluminium und Citrat durchgeführte Kupferbestimmungen ergeben völlig falsche und unreproduzierbare Resultate. Die Einstellung der endgültigen Extinktion nach jeder Reagenszugabe dauert manchmal sehr lange und ist von der Aluminiummenge und von der Zeit, die zwischen Bereitung der Probe und Titrationsbeginn verstrich, abhängig. Es steht zu vermuten, daß dieser Zeiteffekt durch die Bildung eines Mischkomplexes zwischen Kupfer, Aluminium und Citrat verursacht wird und daß das Kupfer aus diesem Komplex nur langsam loskommt, um zum Trien überzuwechseln. Zur Prüfung dieser Annahme sind folgende Versuche ausgeführt worden.

1. Um die Zeitabhängigkeit zu messen, mischte man 5 ml 0,01 m Kupfersulfatlösung mit Aluminiumlösung und genügend Citrat (um mehr als die Summe beider Metalle zu binden), stellte p_H 7 ein, pufferte mit Ammoniumacetat und füllte zu definiertem Volumen auf. Die Extinktion dieser Lösung wurde auf 100% kompensiert. Nun setzte man 1 ml 0,1 m Triensulfatlösung zu, schüttelte rasch um, brachte das Rohr wieder in das Photometer und las nach verschiedenen Zeitintervallen die Extinktion ab. Abb. 2 (S. 34) zeigt die Zeit-Extinktionskurve.

2. Eine wie oben bereitete Lösung wurde nach der Trienzugabe über Nacht stehen gelassen oder zur Beschleunigung der Reaktion erhitzt und wieder abgekühlt. Der Überschuß an Trien wurde nun mit einer Kupferlösung zurücktitriert. Es ergab sich ein recht guter Wert für das Kupfer und auch der Zeiteffekt war nahezu völlig verschwunden. Daß das Resultat nicht voll befriedigte, mag seinen Grund in folgendem haben: Bei der Rücktitatrion ist an der Einfallsstelle des Tropfens die örtliche Konzentration an Kupfer und Aluminiumcitrat recht hoch, die an freiem Trien jedoch

niedrig. So mag es immer noch zu einer geringen Bildung des Mischkomplexes kommen, was dann das Ergebnis beeinflußt.

3. Es wurden zwei Reihen von Lösungen hergestellt. Eine genau gegebene Menge an Kupfer, Citrat in solchem Überschuß, daß man seine Konzentration praktisch als konstant ansehen konnte, und Puffer verschiedener p_H-Werte wurden gemischt und zu definiertem Volum aufgefüllt. Eine zweite Reihe wurde bereitet, die sich von der ersten nur unterschied, daß auch noch Aluminium beigesetzt wurde. Von allen Lösungen wurden nun Spektralkurven aufgenommen und jeweils die Kurven eines in bezug auf den p_H-Wert identischen Paares miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß die Kurven der Lösungen mit und ohne Aluminium bei p_H 10 identisch waren. Mit sinkendem p_H-Wert wurde die Differenz zwischen den beiden Kurven immer größer, um bei etwa p_H 7—8 ein Maximum zu erreichen. Der Unterschied nahm unterhalb p_H 7 wieder ab und war bei p_H 5 nur mehr sehr gering. Da nun Citrat in praktisch konstantem Überschuß anwesend war und sowohl Aluminium als auch sein Citratkomplex farblos sind, sollte der Unterschied in den Kurven ein Beweis für den Mischkomplex sein. Auch das zur Einstellung des p_H-Wertes zugesetzte Ammoniak mag eine Rolle spielen.

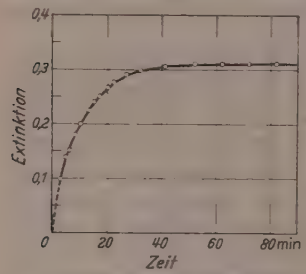


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Einstellung der Extinktion in einer Mischung von Cu, Al und Citrat bei p_H 7 nach Zugabe von Triensulfat. Der erreichte Endwert entspricht dem einer gleichen, jedoch aluminiumfreien Lösung, wobei im letzten Falle der Extinktionswert von 0.31 sofort nach Trienzugabe erreicht wird

Aus den Kurven ergibt sich, daß bei p_H 5 und 10 wegen der Nichtexistenz des Mischkomplexes die Kupferbestimmung möglich sein muß. Diese Erwartung wird durch zahlreiche Titrationen vollauf bestätigt.

Chrom. Ähnliche Erscheinungen wie beim Aluminium ergaben sich auch beim Chrom(III), nur war der Zeiteffekt hier noch wesentlich ausgeprägter. Eine eingehende Untersuchung wurde nicht angestellt, weil das Absorptionsmaximum von Chromlösungen sehr ungünstig liegt, so daß bei höheren Konzentrationen die Eigenfarbe stört. Der Zeiteffekt und die Farbstärke sind jedoch bis zu einem Verhältnis Cr : Cu etwa 2—3 so verschwindend, daß Kupferbestimmungen unter diesen Verhältnissen noch durchgeführt werden können.

Es wurde gefunden, daß auch sehr hohe Konzentrationen an Chromat oder Dichromat nicht stören, so daß die Beseitigung der Chromstörung durch die einfach zu bewerkstelligende Oxydation sehr leicht ist.

Übersicht über die Ausschaltung von Störungen. In Abwesenheit von Ni, Al und Cr ist es am einfachsten neben Citrat und Ammoniakpuffer bei p_H 10 zu titrieren.

In Anwesenheit von Ni und/oder Co nimmt man eine leichte Kurvatur im Endpunkte in Kauf und titriert neben Citrat bei p_H 5 unter Acetatpufferung.

Chrom kann in allen Fällen durch Oxydation zu Chromat ausgeschaltet werden. Hg läßt sich durch Kaliumbromid maskieren.

Die neue Methode ist also äußerst selektiv und mag sich nach Prüfung der selteneren Metallionen unter Umständen als spezifisch erweisen. Ein besonderer Vorteil gegenüber der jodometrischen Bestimmung liegt darin, daß auch in Gegenwart von Oxydationsmitteln gearbeitet werden kann. Über Ergebnisse an verschiedenen Mischungen informiert die Auswahl in Tab. 1.

Eine praktische Anwendung der neuen Methode wurde bei der *Analyse einer Aluminiumlegierung* erprobt.

Die Legierung enthielt: Cu: 2,20, Mn: 0,40, Mg: 2,0, Si: 0,55, Fe: 0,47, Zn: 5,07 und Cr: 0,19%. Es wurden 0,1—0,2 g Späne eingewogen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst; nach Erwärmen und völligem Lösen des Aluminiums wurden die schwarzen Kupferflocken mit einigen Tropfen Salpetersäure unter Kochen in Lösung gebracht. Die Lösung wurde filtriert und mit genügend festem Natriumcitrat versetzt, um später ein Ausfallen von Aluminium zu verhindern. Dann wurde mit Ammoniak auf p_H 10 gebracht und mit 0,1 m Triensulfatlösung titriert. Zwei Bestimmungen ergaben 2,13 und 2,18% Cu.

Abschließend sei noch mitgeteilt, daß eine seinerzeit hergestellte Triensulfatlösung (0,1 m) nach nunmehr 4 Monaten hinsichtlich ihres Titers kontrolliert wurde und keine Abnahme zeigte. Man kann also die Maßlösung als praktisch titerkonstant ansehen.

Reagentien und Apparate, sowie Arbeitsmethodik waren dieselben wie in der ersten Mitteilung beschrieben.

Zusammenfassung

Die titrimetrische Bestimmung von Kupfer mit Triensulfat und photometrischem Endpunkt ist äußerst selektiv. Alle gewöhnlich vorkommenden Metallionen wurden geprüft und keine Störungen gefunden. Ausgenommen hiervon sind nur Hg, Ni, Co, Al und Cr. Hg kann leicht durch Zugabe von Kaliumbromid maskiert werden. Ni und Co stören nicht, wenn man bei p_H 5 titriert. Al stört nicht, wenn man in Gegenwart von Citrat bei p_H 5 oder 10 titriert. Die Störung durch Chrom läßt sich leicht durch dessen Oxydation zu Chromat ausschalten. Die Kupferbestimmung ist auch neben Oxydationsmitteln durchführbar, was einen großen Vorteil gegenüber der jodometrischen Methode bedeutet.

Literatur

[1] Flaschka, H., u. A. Soliman: diese Z. **158**, 254 (1957). — [2] Schwarzenbach, G.: Helv. chim. Acta **33**, 974 (1950). — [3] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, S. 17. Stuttgart: Ferdinand Encke 1955.

Prof. Dr. H. Flaschka, Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina (USA)

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden des Roten Fingerhutes (Digitalis purpurea L.)

Von

CHRISTINA GÜNZEL

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. Juli 1957)

In weiterer Ergänzung der Mitteilungen zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden des Roten Fingerhutes[1, 2] ist folgendes zu berichten. Die Auffindung des Gitaloxins durch HAACK, KAISER u. SPINGLER[3] hat es erforderlich gemacht, das Mengenverhältnis der Komponenten des von uns verwendeten Lösungsmittelgemisches abzuändern. Eine einwandfreie Auftrennung eines aus Digitoxin, Gitoxin, Gitaloxin und den Purpureaglykosiden A und B bestehenden Gemisches gelingt nunmehr mit dem System Methanol-Chloroform-Wasser (100 : 100 : 100 Vol.-Teile). Die Identifizierung des Gitaloxins erfolgt ebenso wie die der anderen Glykoside mit dem Anisaldehyd-Eisessig-Schwefelsäure-reagens. Gitaloxin verhält sich hierbei wie Gitoxin und Purpureaglykosid B, d. h. im sichtbaren Licht tritt Blau- bis Blaugrünfärbung und im filtrierten ultravioletten Licht eine hellblaue Fluorescenz auf. Die im übrigen in der üblichen Weise erfolgte Auftrennung des Gemisches auf Papier Schleicher & Schüll 2043 bM bei 14—16° C ist aus Abb. 1 ersichtlich.

← Abb. 1. Auftrennung eines Glykosidgemisches des Roten Fingerhutes. *1* Digitoxin, *2* Gitaloxin, *3* Gitoxin, *4* Purpureaglykosid A, *5* Purpureaglykosid B, *St* Start, *LF* Lösungsmittelfront

Das hinsichtlich der Mengen variierte Lösungsmittelsystem hat sich auch bei der Untersuchung von Blattauszügen bewährt*.

Literatur

[1] GÜNZEL, C., u. F. WEISS: diese Z. **140**, 89 (1953). — [2] GÜNZEL, C., u. F. WEISS: diese Z. **148**, 250 (1955). — [3] HAACK, E., F. KAISER u. H. SPINGLER: Chem. Ber. **89**, 1353 (1956).

Dr. CHRISTINA GÜNZEL, Berlin-Weißensee, Goethestr. 54

* Herrn Prof. Dr. A. STOLL und Herrn Dr. E. HAACK wird für die freundliche Überlassung von Material gedankt.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil)

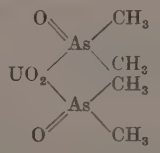
Die Fällung von Uran mit Kakodylsäure

Von
R. Pietsch

(Eingegangen am 10. August 1957)

Die Fällung von Uranylion mit einer durch einen organischen Rest substituierten Arsensäure, nämlich der Arsanilsäure, wurde vor einiger Zeit beschrieben[2]. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung haben wir von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß sich das entstehende basische Uranylarsanilat zu U_3O_8 verglühen läßt, was nach Angabe von Lewis u. Davis[1] auch für andere ähnliche Uranylverbindungen gilt. Da mit der Wägung als U_3O_8 jedoch ein Hauptvorteil einer Organometallfällung verloren geht, nämlich der günstige Umrechnungsfaktor, hat das Arsanilatverfahren lediglich die Möglichkeit günstigerer Trennungen als Vorteil gegenüber der ebenfalls mit Verglühen endenden Uranatfällung als Ammoniumuranat.

Bei der Untersuchung weiterer organischer Arsinsäuren in bezug auf ihre analytische Verwendbarkeit wurde beobachtet, daß die Kakodylsäure ein ausgezeichnetes Fällungsmittel für Uranylionen darstellt. Gegenüber der Arsanilsäure hat die Kakodylsäure den Vorzug, daß das anfallende fahlgelbe Produkt kein basisches Salz wechselnder Zusammensetzung ist, sondern ein feinkristalliner Niederschlag, der nach dem Trocknen einen genau definierten Urangehalt besitzt. Der Niederschlag enthält kein chemisch gebundenes Wasser, er ist zwischen 80° und 200° C praktisch gewichtskonstant. Man kann ihn also rasch und leicht bei 200° C trocknen, wobei geringe Temperaturdifferenzen keine Rolle spielen. Wie die Analyse ergibt, hat der Niederschlag die Zusammensetzung eines Uranyl-Dikakodylates. Die Arsenwerte stimmen mit den aus der nachstehenden Formel errechneten Zahlen gut überein.



Der Umrechnungsfaktor des getrockneten Niederschlages auf Uran beträgt 0,4376. Durch Verglühen bildet sich aus dem Kakodylat ebenso wie aus dem Arsanilat U_3O_8 mit dem Umrechnungsfaktor 0,8480.

Versuche

Die zu den Versuchen verwendete Lösung von Uranylnitrat wurde aus einem Präparat der Firma Riedel-de Haën hergestellt. Der Titer der Lösung wurde durch Eindampfen und Verglühen, sowie durch Fällung als Uranat und Oxinat bestimmt. Als Reagens diente eine Lösung von Natriumkakodylat, die durch Auflösen von 25 g des käuflichen kristallisierten Salzes in Wasser zu einem Volumen von 100 ml hergestellt war.

Bei der Fällung von Uranylion als feinkristallinem Kakodylat treten in den Fällungslösungen die bekannten „Seidenschlieren" auf. Der Niederschlag wird nur von Blaubandfilter oder Glasfilter G 4 quantitativ zurückgehalten, während bei Verwendung von Weiß- oder Schwarzband. oder bei Filtration auf Glasfritte oder Filtertiegel G 3 in den Filtraten stets eine mehr oder weniger starke Trübung zu beobachten ist.

Zum Waschen des Niederschlages hat sich nur kaltes destilliertes Wasser vom p_H-Wert 5—6 bewährt. Wasser vom Fällungs-p_H-Wert sowie auch besonders heißes Waschwasser lösen etwas vom Niederschlag auf. In den Filtraten nach einiger Zeit manchmal auftretende minimale Opalescenzen haben keinen Einfluß auf die Analysenergebnisse. Normalerweise bleiben die Filtrate auch nach längerem Stehen völlig klar und optisch blank.

Die durchgeführten Analysen und die aufgenommenen Fällungskurven zeigen, daß die im p_H-Bereich 4—7 erhaltenen Niederschläge sowohl der Menge als auch dem Urangehalt nach übereinstimmen, wenn ein genügender Überschuß an Fällungsmittel vorhanden ist. Bei p_H-Werten unter 4 sind die Fällungen unvollständig, sie verstärken sich aber wesentlich, wenn man die Fällungslösung kocht. Somit übt Kochen auf die Abscheidung des Kakodylats einen günstigen Einfluß aus. Dies gilt auch für die über p_H 4 ausgeführten Fällungen. Kocht man hier nur kurz auf oder erwärmt man nur schwach, so enthalten die Filtrate stets noch Spuren von Uran. Bei einer Kochzeit von 5 min ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Um sicher eine quantitative Fällung zu erreichen, halten wir immer eine Kochzeit von 10 min ein.

Die günstigsten Fällungsbedingungen ergeben sich bei p_H 4. Zur p_H-Einstellung darf Acetatpuffer nicht verwendet werden, da Acetationen in hoher Konzentration die Uranfällung bei p_H 4 ganz verhindern können (vgl. auch S. 40). Sehr bewährt hat sich die Einstellung des p_H-Wertes ohne Pufferzusatz mit verdünntem Ammoniak unter Verwendung von Bromphenolblau als Indicator, das bei p_H 4 und darüber eine rein blaue Farbe hat. Im Laufe des Kochens geht der p_H-Wert der Fällungsflüssigkeit meist zurück; man muß dann mit verdünntem Ammoniak nachkorrigieren.

Aus einem Volumen von 200 ml Lösung werden 81.8 mg Uran bei p_H 4 und 10 min langem Kochen mit 1 ml Reagenslösung, entsprechend 250 mg Natriumkakodylat, beinahe vollständig gefällt. Bei Verwendung

von 2 ml Reagens (500 mg Natriumkakodylat) ist die Fällung stets quantitativ. Das zur Fällung verwendete wasserhaltige Natriumkakodylat enthält nach der durchgeführten Analyse in 500 mg etwa 200 mg wasserfreies Reinsalz. Somit ist zur Erzielung einer quantitativen Uranfällung ein etwa doppelter molarer Reagensüberschuß notwendig. Eine darüber hinausgehende Reagensmenge ist an sich in keiner Weise für die Bestimmung schädlich. Schwierigkeiten ergeben sich lediglich bei der Filtration auf Papierfilter mit nachfolgendem Verglühen zu U_3O_8. In diesem Falle haben wir bereits bei Verwendung der vierfachen Reagensmenge Überwerte erhalten, die mit der Reagensmenge proportional ansteigen. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß die Überwerte auf die Verwendung des Natriumsalzes der Kakodylsäure zurückzuführen sind. Das Natrium ist aus dem Filterpapier nur sehr schwer und mit unverhältnismäßig viel Waschwasser zu entfernen.

Versuche, bei denen das Natriumkakodylat mit Hilfe eines Ionenaustauschers in das Ammoniumkakodylat umgewandelt wurde, zeigten, daß in diesem Falle auch bei extremen Reagensüberschüssen und Verwendung von Papierfilter keinerlei Überwerte auftreten. Auch durch eine Vergrößerung des Fällungsvolumens lassen sich die durch das Natrium verursachten Überwerte wesentlich verringern. Bei der Filtration auf Glasfilter G 4 mit nachfolgender Trocknung spielt die Anwesenheit des Natriums keinerlei Rolle mehr. Die Störung hängt also eindeutig mit der adsorbierenden Wirkung des Filterpapiers zusammen.

Arbeitsvorschrift. Die salpetersaure, das Uran als Uranylion enthaltende Lösung wird auf 200—400 ml verdünnt und für je 100 mg zu erwartendes Uran mit 2,5 ml einer wäßrigen Natriumkakodylatlösung versetzt, die 25 g kristallisiertes Salz in 100 ml Volumen enthält. Man erhitzt zum Sieden und setzt einige Tropfen Bromphenolblauindicatorlösung zu, bis die gelbe Farbe gut zu sehen ist. Hierauf fügt man tropfenweise verdünntes Ammoniak zu, bis die Farbe des Indicators unter gleichzeitigem Ausfallen des Niederschlages reinblau geworden ist. Man läßt 10 min kochen, wobei man gelegentlich die blaue Indicatorfarbe mit einigen Tropfen Ammoniak wieder herstellt, wenn die Farbe zurückgegangen sein sollte. Die weitere Arbeitsweise hängt davon ab, ob die Wägung nach dem Glühen oder nach dem Trocknen erfolgen soll.

Im ersten Fall wird die noch heiße Fällungslösung auf Blaubandfilter filtriert und mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen. Das Filter samt Niederschlag wird in einem Porzellantiegel getrocknet und verglüht (950—1000° C). Die Auswaage von U_3O_8 wird mit dem Faktor 0,8480 auf Uran umgerechnet. Einige nach dieser Methode erhaltene Resultate sind in Tab. 1 (S. 40) zusammengestellt.

Im zweiten Fall filtriert man den Niederschlag in einen Glasfiltertiegel G 4 und wäscht mit kaltem Wasser. Das Auswaschen geschieht sehr rasch. Es genügt vollkommen das Volumen Wasser, das erforderlich ist, um den Niederschlag in den Glasfiltertiegel zu bringen. Der Umrechnungsfaktor auf Uran beträgt 0,4376.

Wie sich aus Tab. 2 (S. 40) ergibt, sind die durch Trocknung des Niederschlages erhaltenen Werte genauer als die durch Verglühen zu U_3O_8 gewonnenen Zahlen. Das Trocknungsverfahren ist dem Glühverfahren auch wegen der außerordentlich guten Auswaschbarkeit des Niederschlages vorzuziehen.

Einflüsse von anwesenden Anionen

Die Bestimmungen, die die Beeinflussung der Uranfällung durch anwesende fremde Anionen klären sollten, wurden nach der obigen Vorschrift durchgeführt, soweit nicht im folgenden entsprechende spezielle Angaben gemacht werden. Die betreffenden Anionen wurden der Uransalzlösung in Form ihrer Ammoniumsalze zugegeben.

Tabelle 1

gegeben mg Uran	p_H-Wert bei der Fällung	ml Reagenslösung	gefunden mg Uran
20,4	4,0	2	20,4
	4,0	2	20,1
40,9	4,2	2	41,2
	4,9	2	40,9
81,8	4,0	2	82,2
	4,0	2	81,7
122,7	4,1	4	123,3
	4,3	4	123,2
163,6	4,7	4	164,3
	4,5	4	164,1

Tabelle 2

gegeben mg Uran	p_H-Wert bei der Fällung	ml Reagenslösung	gefunden mg Uran
20,4	4,5	2	20,3
40,9	4,2	2	40,9
81,8	6,5	2	81,9
122,7	5,0	4	122,8
163,6	5,0	4	163,3

Tabelle 3

gegeben mg Uran	$(NH_4)_2SO_4$ g	p_H	gefunden mg Uran
81,8	1	5,6	81,7
		6,3	81,9
81,8	5	6,7	82,1
		7,2	82,3
81,8	10	6,7	82,0
		7,4	82,0

Chlorid und ***Nitrat*** stören die Uranbestimmung auch in größeren Konzentrationen nicht. *Tartrat* hingegen darf auch in geringen Mengen nicht vorhanden sein, weil die Uranfällung sonst nicht eintritt. Wie S. 38 angegeben, kann auch Acetat in hoher Konzentration die Fällung des Urans vollkommen verhindern. Weitere Versuche haben gezeigt, daß diese Störung nur dann eintritt, wenn genau bei p_H 4 gearbeitet wird.

In der Nähe der Neutralreaktion (p_H 6—7) ist dagegen die Uranfällung bei nicht zu großen Acetatmengen quantitativ. Die Niederschlagszusammensetzung erleidet bei diesen p_H-Werten noch keine Veränderung. Man kann 81,8 mg Uran bei p_H 6—7 aus 200 ml Volumen noch neben 1 g Ammoniumacetat genau bestimmen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Anwesenheit von *Sulfat*. Es verursacht wie im Falle des Uranylarsanilats[2] Unterwerte, deren Betrag von der jeweils anwesenden Menge an Sulfation abhängig ist und teilweise recht merklich werden kann. Versuche, vollständige Fällungen bei p_H 4 durch Verwendung eines größeren Reagensüberschusses zu erzwingen, schlugen fehl. Fällt man dagegen bei p_H 6—7, so ergibt sich

auch in Anwesenheit sehr großer Sulfatmengen ohne Erhöhung des Reagenszusatzes und unter sonst völlig gleichen Bedingungen wie oben quantitative Uranfällung.

Durch Filtration auf Glasfilter und Trocknung bei 200° C wurden solcherart die Werte der Tab. 3 erhalten.

Zusammenfassung

Es wird die Fällung von Uranylionen mit Kakodylsäure beschrieben. Uran wird im p_H-Bereich 4—7 quantitativ abgeschieden. Die Bestimmung kann durch Verglühen des Niederschlages zu U_3O_8 oder durch Trocknen des Niederschlages bei 200° C zu Ende geführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in beiden Fällen befriedigend, jedoch ist die Methode der Trocknung etwas genauer und durch die Verwendung von Glasfrittenfiltern der Verglühmethode auch hinsichtlich der Einfachheit des Auswaschens überlegen. Der Einfluß einiger Anionen auf die Fällung wird untersucht, die Beseitigung auftretender Fehler wird angegeben.

Literatur

[1] Lewis, D. T., and V. E. Davis: J. chem. Soc. (London) **1939**, 284; vgl. Chem. Zbl. **1939**, I, 3936. — [2] Pietsch, R.: diese Z. **152**, 168 (1956).

Dr. R. Pietsch, Graz-Gösting, Ruinenweg 8 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Über den systematischen Fehler bei spektrometrischen Fluorescenzmessungen. C. Chechan, R. Audran und A. Verain[1] weisen auf den systematischen Fehler hin, der bei der Bestimmung der Lage von Fluorescenzmaxima mit Einzelstrahlspektrometern (d. h. ohne Vergleichsspektrum mit bekannter Energieverteilung) auftreten kann. Die Ursachen dieses Fehlers sind im wesentlichen die Selektivität (wellenlängenabhängige Empfindlichkeit) der gebräuchlichen Empfänger (Photozelle, Photographische Emulsion, Auge) und die Abhängigkeit der Dispersion der Prismen von der Wellenlänge. Bei der von den Verff. als Beispiel zitierten Fluorescenz eines Rhodamins, die mit einem selbstgebauten Spektralphotometer beobachtet wurde (Beschreibung s. Original), wurde je nach der benutzten Photozelle das Fluorescenzmaximum einmal bei 5855 Å (Cäsium-Antimon-Zelle), einmal bei 5920 Å (Cäsium-Silberoxyd-Zelle) gefunden. Bei Messungen auf der langwelligen Flanke der Empfindlichkeitskurve des Empfängers ist also die beobachtete Lage des Fluorescenzmaximums gegenüber der wahren Lage nach kürzeren Wellen verschoben, umgekehrt bei Messungen auf der kurzwelligen Flanke der Empfindlichkeitskurve. Ähnliche Fehler treten auch bei der Messung anderer kontinuierlicher Änderungen des spektralen Charakters von Strahlungen auf. Da diese Fehler beim derzeitigen Stande der Meßtechnik nicht zu beheben sind und andererseits irgendwelche

[1] Chim. analytique **39**, 59—61 (1957).

Übereinkünfte über die Anwendung ganz bestimmter Empfängertypen sich nach Ansicht der Verff. kaum durchsetzen dürften, schlagen die Verff. als Standardverfahren die visuelle Beobachtung der Spektren vor. Dieses Verfahren liefert allerdings auch nur dann reproduzierbare, d. h. mit übereinstimmendem systematischem Fehler behaftete Ergebnisse, wenn die beobachtenden Personen nicht farbfehlsichtig sind. H. Specker

Eine Methode zur Analyse von Metallen in Mehrkomponentengemischen mittels der selektiven Röntgenabsorption dieser Metalle in der Nähe ihrer Absorptionskante beschreibt R. E. Barieau[1]. Mit einem einfachen Röntgenspektrometer, das aus einem Diffraktometer durch Einbau eines LiF-Prismas im Zentrum des Goniometers an Stelle der üblichen Probenhalterung entsteht, wird die Durchlässigkeit von flüssigen oder festen Proben beiderseits der Absorptionskante des jeweiligen Metalls untersucht. Als Lichtquelle dient eine handelsübliche Kupfer-Röntgenröhre, deren Intensität im Kontinuum noch hinreichend groß ist. Die nach Durchgang durch die Probe spektral zerlegte Strahlung wird mit einem edelgasgefüllten Zählrohr gemessen (etwa 10000 Impulse/min); für Koinzidenzverluste wird eine Korrektur angebracht. Flüssige Proben werden in zylindrischen Glasküvetten mit Berylliumfenstern (Schichtdicke 0,4 und 1,6 cm) untersucht, feste Proben — gegebenenfalls nach „Verdünnung" mit Stärke oder Graphit — als Preßlinge (etwa 1 g), die vor dem Eintrittsspalt angeordnet und ständig gedreht werden. Die Konzentration eines Metalls ergibt sich nach dem Beerschen Gesetz aus der — auf die Kante extrapolierten — Durchlässigkeit der Probe beiderseits der zugehörigen Absorptionskante. Für den praktischen Gebrauch genügt es, je einen Meßpunkt in geringem Abstand beiderseits der Kante zu wählen und für den kontinuierlichen Anstieg der Absorption infolge der Anwesenheit anderer Partner mit einem nahezu konstanten, d. h. von der Natur der Partner unabhängigen Faktor, zu korrigieren. Das einfache Rechenverfahren hierzu und die Ermittlung dieses Wertes für eine bestimmte Wellenlänge werden sehr ausführlich beschrieben. Verf. gibt einige Beispiele für das Verfahren. — *Bestimmung von Molybdän in Mineralöl* (0—1,2 g/100 ml) *und in Katalysatoren.* Die Genauigkeit beträgt etwa 0,01—0,02 g/100 ml. Gute Übereinstimmung wird mit dem Absorptionskoeffizienten von dünnem Mo-Blech gefunden. Für *Zink in Mineralöl* wird ähnliche Genauigkeit erhalten. Gute Ergebnisse werden ferner erzielt bei der Bestimmung von Brom und Blei in Verbrennungsrückständen in Motoren und von Mo, Ni und Pt in festen Proben. Die Methode hat gegenüber der Röntgenfluorescenzanalyse den Vorteil, daß der gemessene Extinktionswert nahezu unabhängig von anderen Partnern ist, so daß die Bestimmung einzelner Elemente ohne Kenntnis der anderen möglich ist. Dieses dürfte gegenüber der Fluorescenzmethode für viele Anwendungszwecke die geringere Empfindlichkeit nahezu kompensieren, zumal bei der Durchlässigkeitsbestimmung die üblichen Intensitätsschwankungen spektroskopischer Lichtquellen weitgehend eliminiert werden und die Reproduzierbarkeit erheblich besser ist. G. Bergmann

Eine selbstgefertigte spektralphotometrische Anordnung, deren Kernstück der bekannte Wadsworth-Spiegelmonochromator (Zeiss) ist, beschreibt G. Junghännel[2]. Verschiedene Lichtquellen- und Empfängeranordnungen erlauben in Verbindung mit den entsprechenden Prismenmaterialien Messungen zwischen 0,25 und 16 μ. Abweichend von den üblichen bekannten Meßanordnungen ist lediglich der Küvettenteil, der mit der Photometereinrichtung in einem gemeinsamen Gehäuse untergebracht ist. Durch ein horizontales, oberflächenverspiegeltes 90°-Prisma wird das aus dem Monochromatoraustrittsspalt fallende Bündel geteilt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 348—352 (1957). Calif. Res. Corp., Richmond, Calif. (USA.)
[2] Chem. Techn. **9**, 159—161 (1957). Inst. physikal. Chem., Jena.

die Intensität jeder Hälfte nach Durchgang durch eine der temperierbaren Küvetten mit je einem eigenen Empfänger gemessen. In jeder Bündelhälfte ist eine PULFRICH-Blende angeordnet, so daß bei Brückenschaltung der Empfänger nach einer optischen Nullmethode gemessen werden kann, die von Intensitätsschwankungen der Lichtquellen weitgehend unabhängig ist. Verf. betont die Notwendigkeit der gleichmäßigen Ausleuchtung der Meßblenden und des Abgleichs der Empfänger, es wird jedoch nicht angegeben, wieweit diese Forderung erfüllt wird. Zahlenangaben über die Leistungsfähigkeit der Einrichtung sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden (6 Abb.). G. BERGMANN

In einem Nachtrag zu Vergleichsmessungen mit verschiedenen Colorimetern und Photometern berichtet H. POHL[1] über das Universal-Colorimeter MK 2 und das Universal-Absolutcolorimeter UAK 2 der Fa. R. Riele, Berlin-Hermsdorf, über das Kompensationsphotometer mit photoelektrischem Ansatz (Sekundärelektronen-Vervielfacher) von E. Leitz, Wetzlar, sowie über das Beckman-Quarzspektralphotometer Mod. DU der Fa. Beckman. Es werden wie im Hauptbericht[2] in einer Tabelle die wichtigsten Merkmale zusammengestellt und dann die Fehler der Meßergebnisse von verschiedenen Lösungen unterschiedlicher Konzentration, sowie von Neutralgraugläsern gegeneinander gestellt. Daneben werden die Ausrüstung und Handhabung der Geräte besprochen. Zum Schluß wird über eine Kontrollmessung von verschieden dichten Neutralgraugläsern mit dem Elektrophotometer (Elko II) von Carl Zeiss, Oberkochen, berichtet und dabei festgestellt, daß das Gerät z. Zt. eines der genauesten für Durchlässigkeits- bzw. Extinktionsmessungen ist. H. POHL

Infrarotspektroskopie. I. KÖSSLER und J. VODEHNAL[3] weisen auf eine vorteilhafte Anwendungsmöglichkeit der Infrarotspektroskopie bei der Analyse destillierbarer organischer Stoffgemische hin. Das Untersuchungsverfahren gründet sich darauf, daß jeder in einem Gemisch vorhandene Bestandteil im Spektrum durch charakteristische Absorptionsbanden gekennzeichnet ist, deren Intensitäten im Laufe des Rektifikationsvorganges zu- oder abnehmen und in gewissen Fraktionen Maxima durchlaufen. Durch Verfolgung der Änderungen des IR-Spektrums kann man nicht nur die Zahl der Verbindungen in dem Gemisch eindeutig feststellen, sondern auch fremde Stoffe an den charakteristischen Absorptionsbanden ermitteln, selbst wenn reine Standarde dieser Verbindungen nicht zur Verfügung stehen. In günstigen Fällen lassen sich mit dem Verfahren sehr kleine Gehalte an Beimengungen auffinden, die man z. B. durch Fraktionierung nicht isolieren kann. Verff. beschreiben als Anwendungsbeispiel die Durchführung der Analyse eines technischen *Äthylbenzols*. Das Rohprodukt wurde bei niederem Druck an einer wirksamen Kolonne fraktioniert destilliert. Von jeder Fraktion wurden der Brechungsindex und der Siedepunkt bei Atmosphärendruck bestimmt sowie das Infrarotspektrum im Bereich 670—900 cm^{-1} aufgenommen. Die Analyse der Spektren zeigte, daß sich das Gemisch aus 15 Bestandteilen zusammensetzte, von denen Monoäthylbenzol, Methyläthylbenzole, Di-, Tri- und Tetraäthylbenzole identifiziert und ihrem Gehalt nach angenähert bestimmt werden konnten. A. KURTENACKER

Ein einfaches selbstgebautes IR-Photometer zur quantitativen Analyse der Gemische von *leichtem und schwerem Wasser* wird von A. BERTON und M. CECCALDI[4] beschrieben. Als Lichtquelle dient eine 100 Watt-Wolframlampe. Als

[1] Chemiker-Ztg. **80**, 819—822; 855—857 (1956). Bundesanst. für Materialprüf., Berlin-Dahlem.

[2] Chemiker-Ztg. **79**, 401, 471, 551, 629 (1955); vgl. diese Z. **150**, 201 (1956).

[3] Chem. Listy **51**, 869—874 (1957) [Tschechisch]. Akad. Wiss., Prag, u. Forsch.-Inst. f. synthet. Harze u. Lacke, Pardubice (ČSR).

[4] Chim. analytique **39**, 102—103 (1957).

Kondensor wird eine Linse aus Glas benutzt. Ferner enthält die Apparatur für den Strahlengang ein Glasrohr von etwa 10 cm Länge und 1.8 cm $\varnothing$, das von innen mit Aluminium verspiegelt ist, eine Irisblende zur Regulierung der gewünschten Intensität, ein Filter (2 mm) aus Mangansilicatglas (Manganal) oder eine mit Selen bedampfte Glasplatte von 0.2 mm Dicke (Durchlässigkeitsmaximum 1—2.5 μ) und eine gegen die Außentemperatur wenig empfindliche Thermosäule großer Oberfläche (50 Lötstellen). Für laufende Messungen genügt ein Präzisionsmillivoltmeter. Die Messungen im Laufe eines Tages mit einer Standardprobe schwanken bei diesem einfachen Photometer nicht mehr als $\pm$ 0.1%. Das Beersche Gesetz ist nicht erfüllt. Bei hohen Gehalten H_2O und D_2O kann aber eine lineare Eichgerade angenommen werden. Bei Gehalten von 0—30% D_2O lassen sich die Bestimmungen mit etwa 1% Genauigkeit durchführen, bei hohen Konzentrationen an D_2O dagegen ist die Abweichung kleiner als $\pm$ 0.1%. H. Specker

Gaschromatographie. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und G. W. A. Rijnders[1] diskutieren die Eigenschaften der „integralen" und „differentialen" Empfänger in der Gaschromatographie für die Ausführung quantitativer Analysen. An Hand von Kohlenwasserstoffanalysen wird gezeigt, daß bei Verwendung des Katharometers (der Wärmeleitfähigkeitszelle) (Differential-Empfänger) eine *Eichung* für jede Komponente unumgänglich ist, da die wahren Wärmeleitfähigkeiten der reinen Komponenten sich zum Teil stark von den Werten in den Mischungen unterscheiden. [Nur bei gewissen Mischungen (z. B. CO_2 bzw. i-Butan in Stickstoff) ist die resultierende Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 und 10 Mol% eine lineare Funktion der Mol-%.] Zur Eichung eignet sich im allgemeinen die Bandenfläche besser als die Bandenhöhe, die jedoch einfacher gemessen werden kann. Erstere ist empfindlich gegen Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit, letztere wird leicht von Änderungen in der Säulentemperatur beeinflußt. Am Beispiel der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (industrieller n-Pentan-, Isohexan- und n-Hexanfraktionen) wird gezeigt, wie man bei der Eichung zweckmäßig vorzugehen hat. — Für die Auswertung werden die Bandenflächen benutzt. Die Gew.% A einer Komponente ergeben sich aus der Bandenfläche I_A und dem Eichfaktor f_A unter Berücksichtigung der anderen in der Mischung vorhandenen Komponenten nach der Gleichung $A\ 100 = f_A I_A\ f_A I_A - f_B I_B - \ldots$ Setzt man für eine mit R Gew.% vorhandene Komponente den Eichfaktor gleich 1, so ergibt sich für jede beliebige mit C Gew.% vorhandene Komponente der Eichfaktor f_c aus dem Quotienten: $f_c = C \cdot I_E\ R \cdot I_c$. Für die Eichung werden aus den reinen Komponenten (z. B. n-Pentan, 2-Methylpentan, Cyclopentan) synthetische Gemische mit verschiedenen Gehalten des zu bestimmenden Bestandteiles hergestellt. Die berechneten Eichfaktoren ändern sich (wenn auch nicht sehr stark) mit dem Gehalt der Komponente in der Mischung. Es werden nun zwei Wege zur Auswertung der Analysen einer unbekannten Mischung behandelt, nämlich die Rechnung mit einem mittleren Eichfaktor (Mittel aus den einzelnen konzentrationsabhängigen Faktoren) und die Auswertung mit Hilfe eines graphischen Faktors (Verwendung einer Eichkurve, die Gew.% als Funktion des %-Anteiles einer Komponente an der gesamten Bandenfläche wiedergibt). Die mitgeteilten Tabellen lassen erkennen, daß die Verwendung eines mittleren Eichfaktors für die Auswertung bequemer, jedoch mit einem Verlust an Genauigkeit verbunden ist. Die Verwendung des graphischen Faktors liefert in den betrachteten Fällen die besten Ergebnisse, die Eichkurven verlaufen linear, so daß die Gew.% der Komponente C aus der Bandenfläche I_c einfach berechnet werden können. D. Jentzsch

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 16, 29—39 (1957). Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland).

Über die Trennung von Chlor, Brom und Jod haben J. Janák, M. Nedorost und V. Bubeníková[1] Untersuchungen in Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2] angestellt. Als Adsorptionsmittel wird Silicagel (Korngröße 0,20—0,75 mm) verwendet, das zur Reinigung 24 Std oder länger auf dem kochenden Wasserbad mit Chromschwefelsäure digeriert, dann mit Wasser gewaschen und bis zur vollständigen Entfärbung im Soxhletapparat mit Wasser extrahiert wird. Man trocknet bei 105—110° C und erhitzt zur Aktivierung 3 Std auf 350—400° C. Als Trägergas dient Stickstoff oder CO_2 (mit P_2O_5 getrocknet). Bei Anwendung einer mit etwa 5 g Silicagel gefüllten Säule (4,5 mm ⌀, 400 mm Länge) und einer Gasgeschwindigkeit von 1 ml/sec werden die Halogengemische gut getrennt in die vorne wandernde, schwach grüngelbe Zone des Chlors, die folgende orangegelbe bis orangebraune Zone des Broms und die rote bis violette Zone des Jods. Die Temperatur wird allmählich von 13,5° C auf 140° C gesteigert. Die desorbierten Gase werden in einer Lösung von 3% $TiCl_3$ und 0,4% KBr in 1 n Schwefelsäure aufgefangen, der man unmittelbar vor Gebrauch 6% Oxalsäure und 1—2 Tropfen 1%iger Gelatinelösung zusetzt. Man bestimmt polarographisch die Zunahme der Ti^{IV}-Ionen bei einer ständig angelegten Spannung von + 0,3 V und ganz allmählicher Drehung der polarographischen Kasette. Die Analysenfehler sind beträchtlich in Gemischen, die z. B. Chlor und Brom in gleicher Größenordnung enthalten, so daß das Verfahren in diesen Fällen keinen Ersatz für bekannte Methoden bildet. Dagegen gelingt es, kleine Mengen Brom (3—20 mg) neben großen Überschüssen Chlor (100—1800 mg) mit guter Genauigkeit zu erfassen, was mit anderen Methoden schwer zu bewerkstelligen ist. A. Kurtenacker

S. A. Greene und H. E. Roy[3] untersuchen den *Einfluß von verschiedenen Trägergasen* (Helium, Argon, Stickstoff, Luft und Acetylen) *auf die Retentionszeit von Methan und anderen Gasen* in einer etwa 3 m langen Aktivkohlesäule (40—60 mesh) bei 25° C und einer Fließgeschwindigkeit von 70 ml/min. Es wurden bei den einzelnen Trägergasen für Methan folgende Retentionszeiten gemessen: He 34, Ar 22, N_2 16, Luft 15 und C_2H_2 5 min. Die Auftrennung eines Gasgemisches aus *Wasserstoff, Luft, Kohlenmonoxyd, Methan, Kohlendioxyd, Acetylen, Äthylen* und *Äthan* wurde mit Helium und Argon als Trägergas untersucht. Im ersten Fall wurde die Temperatur der Säule innerhalb von 45 min auf 170° C, im zweiten Fall innerhalb von 35 min auf 160° C gesteigert. Mit Helium gelingt es, die Sauerstoff- und Stickstoffbande voneinander zu trennen. Äthan ist jedoch nur bei Verwendung von Argon im untersuchten Temperaturbereich eluierbar. Mit Helium als Trägergas führt auch ein Arbeiten bei 200° C nicht zur Elution. Die Empfindlichkeit des Kohlendioxydnachweises im Argon ist sehr gering, da beide Gase vergleichbare Wärmeleitfähigkeiten haben.

W. C. Percival[4] beschreibt die quantitative *gaschromatographische Bestimmung fluorierter Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorfluormethan (Freon-11), Dichlordifluormethan (Freon-12)* und *1,2-Dichlortetrafluoräthan (Freon-114)*, sowie die *quantitative Bestimmung von Beimengungen von Luft in Freon-Verbindungen*. Der verwendete Gaschromatograph ist ähnlich den von N. H. Ray[5], H. W. Patton, J. S. Lewis

[1] Chem. Listy **51**, 890—894 (1957) [Tschechisch]. Inst. f. Erdölforsch. Brno (ČSR).

[2] Janák, J., u. Mitarb., vgl. diese Z. **152**, 217 (1956); **154**, 38, 439 (1957) und dort angeführte weitere Literatur.

[3] Analyt. Chemistry **29**, 569—570 (1957). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif.

[4] Analyt. Chemistry **29**, 20—24 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

[5] J. appl. Chem. (London) **4**, 21, 82 (1954); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956).

und W. I. Kaye[1] sowie D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck und F. H. Burrows[2] benutzten Geräten. Unterschiede bestehen nur in der Kontrolle des Trägergasdruckes und im Empfängerstrom. Eine Prinzipskizze zeigt den Aufbau. Das Trägergas wird in einen „Bezugsstrom", der vom Vorratsbehälter direkt zur Bezugszelle führt, und in einen „Säulenstrom" aufgeteilt, so daß beide Empfänger direkt gegen Atmosphärendruck arbeiten. Die Gasproben können mit einer besonderen Anordnung (Prinzipskizze) genau dosiert auf die Säule gegeben werden. Von Fall zu Fall kann auch mit Hilfe einer Serumspritze aufgegeben werden. Die Säulentemperatur wird über einen Dampfmantel mit einem Lösungsmittel entsprechenden Siedepunktes und die Temperatur der Empfängerzellen (Wärmeleitfähigkeitszellen RCT, Gow-Mac Instrument Co.) über ein Luftbad geregelt. — Mischungen aus Freon-11 und Freon-12 wurden bei 56°C mit einer 160 cm langen Säule (Innendurchmesser 5 mm) analysiert, deren Celite 545-Füllung (2 Gewichtsteile) mit Di-n-octylphthalat (1 Gewichtsteil) getränkt war. Die Strömungsgeschwindigkeit des als Trägergas verwendeten Wasserstoffes betrug 50 ml/min. Die Eichkurve wurde durch Aufgeben von je 5 Proben verschiedenen Volumens jeder Komponente (Reinheit > 99%) aufgestellt, aus Höhe × Halbwertsbreite der entsprechenden Bande die Fläche (cm^2) errechnet und diese durch Division mit dem Probenvolumen (ml) zur sogenannten „spezifischen Fläche" normiert, die unter bestimmten Analysenbedingungen für jede Komponente konstant war. Der Gehalt an Freon-11 (bzw. entsprechend auch der an Freon-12) in einer unbekannten Probe ergab sich dann aus dem Verhältnis der Freon-11 Fläche in der unbekannten Probe zu der spezifischen Fläche von Freon-11. — Mischungen aus Freon-12 und Freon-114 werden auf die gleiche Weise analysiert. Die Trennung wird mit einer 105 cm langen Säule (4 mm Innendurchmesser), die mit Aluminiumoxyd (40—60 mesh) gefüllt ist, bei 56°C und 40 ml/min Trägergasgeschwindigkeit (Wasserstoff) ausgeführt. Tabellarisch zusammengestellte Analysenergebnisse zeigen eine Standardabweichung von 0,22 bzw. 0,26, eine durchschnittliche Rückgewinnung von 99,4—100,4% und eine Abweichung für jede Komponente bei Doppelbestimmung von etwa $\pm$ 0,5% bei 95% Sicherheit. — Unter den gleichen Bedingungen kann der Luftgehalt in Freonmischungen bestimmt werden. Die Eichung erfolgt nach Aufgeben von 0,10—0,50 ml Luft durch Auftragen der Bandenhöhen als Funktion des Luftvolumens. — Zwei aufgeführte Analysenergebnisse zeigen Werte von 0,015 und 0,030% Luft, die befriedigend mit den nach der üblichen Ausfriermethode gewonnenen übereinstimmen. — Mit Hilfe einer Holzkohle-Säule, Sauerstoffproben und Argon als Trägergas wird der Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse im einzelnen untersucht und in einer Tabelle zusammengestellt: a) Ohne wesentlichen Einfluß kann die Strömungsgeschwindigkeit des Bezugsträgergases um $\pm$ 25% schwanken, während die des „Säulenstromes" auf 0,2% kontrolliert werden muß, um dadurch hervorgehobene Fehler < 0,5% zu halten. b) Liegt — wie bei der hier gewählten Anordnung — die Bezugsquelle ebenfalls gegen Atmosphärendruck, so sind Druckschwankungen praktisch ohne Einfluß, während sich solche in der Säulenseite (hervorgerufen z. B. durch dichtere Säulenpackung) stark bemerkbar machen. c) 5% Schwankung im Zellstrom ergeben Empfindlichkeitsänderungen von etwa 25%. Ähnlichen Einfluß hat die Zelltemperatur, so daß die Verwendung eines Thermostaten notwendig ist. d) Die Säulentemperatur beeinflußt die Retentionszeiten jeder Komponente, aber nur wenig die Größe der Bandenfläche. Säulenpackung oder Säulenlänge beeinflussen nur bedingt die Empfindlichkeit. e) Eine echte Reproduzierbarkeit kann erst nach einer entsprechend langen „Einbrennperiode" erreicht werden, für die hier 12 Std angegeben sind.

[1] Analyt. Chemistry **27**, 170 (1955); vgl. diese Z. **148**, 126 (1955/56).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1510 (1955); vgl. diese Z. **152**, 442 (1956).

F. H. Pollard und C. J. Hardy[1] beschreiben qualitative und quantitative *gaschromatographische Analysen von Gemischen halogenierter Kohlenwasserstoffe* mit Dibutylphthalat Dinonylphthalat, bzw. Silicon702 als stationären Phasen. Die qualitativen Trennungen wurden mit 2 bis 5 Komponenten enthaltenden Mischungen folgender Stoffe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt: CF_3Cl, CF_2Cl_2, $CFCl_3$, $CFCl_2H$, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3Br, CH_2ClBr, CH_2Br_2, $CHBr_3$, $CClF_2 \cdot CClF_2$, $CClF_2 \cdot CCl_2F$, $CCl_2F \cdot CCl_2F$, *Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, cis- und trans-Dichloräthylen.* Die festgestellten V_g-Werte (Retentionsvolumina/g stationärer Phasen) können zur Identifizierung unbekannter Stoffe dienen, ohne daß man andere physikalische Konstanten (Fp oder Kp) zu Hilfe nehmen muß. Die V_g-Werte sind für jede Substanz einzeln bestimmt worden, wobei 0,5—1 μl Flüssigkeit oder 0,1—0,3 ml Gas auf die Säule gegeben worden sind. Die V_g-Werte sind temperaturabhängig. Die Beziehungen zwischen log V_g und $10^4/T$ sind für den Temperaturbereich von 20—100° C und für die Säulenmaterialien Silicon 702, Dinonylphthalat und Glycerin in Diagrammen wiedergegeben. Die V_g-Werte sind mit etwa $\pm$ 4% (entsprechend 0,02 logarithmischen Einheiten) reproduzierbar, bei Anwendung eines internen Standards kann die Reproduzierbarkeit auf $\pm$ 1% verbessert werden. Auf ein und derselben Säule ist die Reproduzierbarkeit besser, insbesondere wenn Säulentemperatur, Fließgeschwindigkeit und Probenaufgabe sorgfältig kontrolliert werden. — *Quantitative Analysen* von Mischungen aus Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform wurden an Säulen mit 2 g Dinonylphthalat auf Celite 545 beschrieben, wobei Aceton als innerer Standard Verwendung fand. Die Fließgeschwindigkeit betrug dabei 30 ml/min Stickstoff, die Säulentemperatur 40° C, Temperatur der Wärmeleitfähigkeitszelle 36° C (mit 70 mA Brückenstrom), Papiervorschub etwa 40 cm/Std, die Temperatur der Probeneingabe 50° C. Innerhalb von 30 min war so eine vollständige Trennung der Komponenten möglich. — Für die Aufstellung der Eichkurven werden die Versuchsbedingungen innerhalb folgender Grenzen konstant gehalten: Fließgeschwindigkeit $\pm$ 1%, aufgegebenes Volumen $\pm$ 5%, Aufgabetemperatur $\pm$ 2° C, Säulentemperatur $\pm$ 0,2° C. Die quantitativen Analysen werden mit Hilfe der Bandenhöhen, bezogen auf die Höhe der Standardsubstanz (Eichkurve), durch Planimetrieren der Bandenflächen und mit Hilfe des Produktes aus Höhe und Halbwertsbreite ausgewertet. Die einzelnen Ergebnisse zeigen nach der ersten Auswertmethode die geringsten Abweichungen (etwa 2%), während sie bei den anderen beiden Verfahren ungefähr gleich liegen (etwa 5%). — Schließlich werden für *Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, trans- und cis-Dichloräthylen* die *Lösungswärmen in Silicon 702* berechnet und mit den latenten Verdampfungswärmen am Siedepunkt verglichen.

Über die Trennung und Identifizierung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren von der Ameisen- bis zur Dodecansäure mit Hilfe der *Gaschromatographie* berichtet A. T. James[2] in einem Vortrag unter Hinweis auf seine bereits früher veröffentlichten Arbeiten[3,4]. Es ist ratsam, das gesamte Gemisch in die beiden Gruppen der C_1-C_6- und C_6—C_{20}-Säuren durch 2 geeignete Säulen (die für kurz- bzw. langkettige Säuren verschieden reagieren), oder eine flüssig-flüssig-Säule mit Phasenumkehr oder schließlich durch azeotrope Destillation aufzutrennen. — Die Trennung der Säuren C_1—C_6 erfolgt entweder in Form der freien Säuren nach[3] oder in Form der Methylester

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 135—143 (1957). Univ. Bristol (England).

[2] Fette u. Seifen **59**, 73—77 (1957). Nat. Inst. Med. Research, London.

[3] James, A. T., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954).

[4] James, A. T., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **63**, 138, 144 (1956); vgl. diese Z. **154**, 438, 439 (1957).

nach[1]. Im letzten Fall können wegen der Flüchtigkeit der Ester schon vor der Substanzaufgabe leicht Verluste eintreten. — Die Trennung der Säuren C_6—C_{20} ist infolge der hohen Siedepunkte nur über die entsprechenden Methylester möglich[1]. Auf diese Weise lassen sich verzweigte und geradkettige Isomeren unterscheiden. Zu trennen sind ebenso *Palmitolein- und Palmitinsäure, Öl- und Stearinsäure, di- — mono-ungesättigte C_{18}-Säuren und Stearinsäure*. Mit gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen als stationäre Phase wandern mit zunehmendem Gehalt an Mehrfachbindungen die ungesättigten Verbindungen schneller als die gesättigten. Eine Analyse von Gemischen gesättigter und ungesättigter Säuren ist auch möglich nach einer Vorbehandlung mit Brom. Die aus den ungesättigten Säuren entstandenen Polybromsäuren wandern nicht, so daß nur die gesättigten Säuren gefunden werden. Cis- und trans-ungesättigte Säuren lassen sich kaum bei einer Säulenlänge von 1.20 m trennen. In jeder homologen Reihe ist das Verhältnis aus den Retentionszeiten zweier aufeinanderfolgender Glieder eine Konstante. Diese ist, als CH_2-Trennfaktor bezeichnet, für verschiedene Temperaturen zwischen 23° und 197° C angegeben. Bei einer stationären Phase aus Paraffinkohlenwasserstoff ist der log dieses Faktors proportional 1 T°K, wobei T°K die Arbeitstemperatur der Säule ist. — Als Anwendung dieser Arbeitsweise werden u. a. Trennungen natürlich vorkommender Fettsäuregemische beschrieben: *Trennung der Fettsäuren im menschlichen Serum, Kaninchenserum und in menschlichen Blutkörperchen*. Es können dabei zahlreiche ungeradzahlige Säuren nachgewiesen werden.

D. Jentzsch

Papierchromatographie. K. Macek und J. Hacaperková[2] haben einige neuere Papiere in bezug auf ihre Eignung zur Chromatographie untersucht und dabei folgendes festgestellt: Als Standardpapiere sind Whatman Nr. 1 oder Sch. & Sch. 2043 bMGl am meisten zu empfehlen, doch sind die Papiere Whatman Nr. 2, 3 oder 3MM, Sch. & Sch. 2040bM oder 2043a sowie das schwedische Papier Munktell Chr 100 nahezu gleichwertig. Zur Trennung der Aminosäuren [Laufmittel: n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) oder wassergesättigtes Phenol in NH_3-Atmosphäre] eignen sich die Papiere Schl. & Sch. oder Munktell am besten, für Alkaloidtrennungen auf mit Formamid imprägnierten Papier werden besonders die Whatman-Papiere empfohlen; bei der Trennung der Steroide und Zucker erweisen sich die Papiere als ungefähr gleichwertig. Das Whatman-Papier 31 ET hat eine hohe Kapazität, die Laufgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist auf diesem Papier etwa 4mal so groß wie auf Whatman Nr. 1. Das Papier eignet sich also besonders für Schnellanalysen. Die Papiere Whatman Nr. 4 und Sch. & Sch. 2040a sind durch besonders geringe Laufgeschwindigkeit gekennzeichnet. Die größte Kapazität bei vollkommenem chromatographischem Trennungsvermögen besitzt das Papier Sch. & Sch. 2071, auf dem die glatte Trennung von Galaktose und Xylose gelingt [Lösungsmittel: n-Butanol-Pyridin-Wasser (6:4:3)].

A. Kurtenacker

Die präparative papierchromatographische Reindarstellung verschiedenartiger Substanzen gelingt mit Hilfe einer von H. H. Brownell, J. G. Hamilton und A. A. Casselman[3] beschriebenen Arbeitstechnik, die am Beispiel der Trennung und Isolierung der Aminosäuren *Glycin, Alanin* und *Valin* und verschiedener *Tetraäthyl-pyrophosphorsäure-* und *Tetraäthyl-thiopyrophosphorsäureester* gezeigt wird. Die Verff. arbeiten absteigend auf Whatman-„seed-test-paper" (Keimprüfpapier) von 1,5 mm Stärke, etwa 46 cm Breite und 56 cm Höhe, an dessen oberer Längs-

[1] Vgl. Fußnote [4] S. 47.

[2] Chem. Listy **51**, 895—898 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag (ČSR).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 550—552 (1957). Def. Res. Chem. Labs., Ottawa (Canada).

kante eine Papierschlaufe angenäht ist, mittels derer der Filterkarton an einem Glasstab in der chromatographischen Kammer aufgehängt wird. Zur Laufmittelzufuhr dient eine an der gleichen Kante angenähte Papierzunge, deren freies Ende in den Laufmitteltrog eingehängt wird. Die Lösung der zu trennenden Substanzen wird mit einer geeigneten Pipette etwa 5 cm von der Papierkante entfernt streifenförmig aufgetragen. Sie kann insgesamt mehrere 100 mg Substanz enthalten. Eine Besonderheit des Verfahrens ist die Lokalisierung der chromatographischen Zonen: Das fertig entwickelte, noch feuchte Chromatogramm wird zwischen zwei dünne Filterpapierbogen vom gleichen Format gelegt. Dabei geht ein kleiner Teil der Substanzen auf diese Papiere über und kann darauf mit geeigneten Sprühreagentien sichtbar gemacht werden. Die so ermittelten Streifenlagen werden auf dem Chromatogramm markiert, die einzelnen Zonen ausgeschnitten und absteigend eluiert. — Auf die beschriebene Weise trennten die Verff. Glycin, Alanin und Leucin und isolierten sie mit nur 0,001% Verunreinigungen bei Ausbeuten von 80—95% (Laufmittel: 70%iges Äthanol, Elution mit Wasser). Ähnliche Resultate wurden bei der Auftrennung verschiedener Pyrophosphorsäure- und Thiopyrophosphorsäuretetraäthylester erzielt (Laufmittel: methanolgesättigtes n-Heptan, Elution mit Methanol). H. Hartkamp

Über Nachweis und Bestimmung von Spurenelementen mit Hilfe der Papierchromatographie berichten V. Peg und L. Parellada[1]. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Ionen von *As, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Hg, Mg* und *Pb*, wobei aber für Mg kein geeigneter Entwickler gefunden worden ist. Chromatographiert wird aufsteigend auf den Papieren Whatman Nr. 1 oder Schl. & Sch. Nr. 2043 b mit den Lösungsmittelgemischen[2] n-Butanol-konz. Salzsäure-Wasser (57:15,5:27,5) oder Methyläthylketon-konz. Salzsäure (92:8). Das letzte Gemisch gibt eine ausgezeichnete Trennung von Co, Cu, Fe, Mn und Ni. Mit dem ersten Gemisch werden folgende R_f-Werte erhalten: As 0,86, Co 0,30, Cu 0,36, Fe^{III} 0,45, Fe^{II} 0,75, Mn 0,30. Hg 0,98, Ni 0,32, Pb 0,37. — Als Sprühreagens zur Entwicklung der Chromatogramme wird besonders Natriumdiäthyldithiocarbaminat in 0,1%iger saurer, neutraler und alkalischer Lösung empfohlen. Die saure Lösung [in Aceton-konz. Salzsäure (9:1)] dient zum spezifischen Nachweis von Cu, das sofort als stark citronengelber Fleck erscheint (Empfindlichkeit 0,1 μg). Mit der neutralen Lösung (in Aceton) reagieren außer Cu auch Co, Fe (je 0,1 μg) und Ni (2 μg) augenblicklich unter Bildung gelber bzw. grauer (Fe) Flecken. Die alkalische Lösung [in Aceton-Ammoniaklösung (9:1)] gestattet zusätzlich den Nachweis von Mn (0,1 μg) als violetten Fleck. — Weitere Sprühreagentien sind 0,1%ige acetonische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure für Cu (0,1 μg) und nach dem Alkalisieren für Co, Fe, Ni (0,1 μg), Mn (1 μg), Pb (2 μg), Hg (10 μg); 0,01%ige Lösung von Dithizon in $CHCl_3$ für As, Co, Cu, Fe, Hg, Pb; wäßrige Kaliumcyanoferrat(II)-lösung für Cu (0,5 μg), Fe (0,1 μg), Hg (unempfindlich). — Bei den kurz erwähnten Versuchen zur quantitativen Erfassung der Metalle wurden befriedigende Resultate erhalten, indem man die (nicht entwickelten) Flecken mit Salzsäure eluierte und die Metalle im Eluat colorimetrisch bestimmte. Irmgard Pfitzer

R. J. Magee und J. B. Headridge[3] beschreiben in Zusammenhang mit früheren Arbeiten[4] die *papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Alkalimetalle sowie von Aluminium, Gallium, Indium, Zink und Eisen bzw. Thallium,*

[1] Clin. y Lab. **63**, 263—267 (1957). Zaragoza.

[2] F. H. Burstall u. Mitarb., vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53).

[3] Analyst **82**, 95—101 (1957). King's Buildings, Univ. Edinburgh (Schottland).

[4] Miller, C. C., und R. J. Magee: J. chem. Soc. (London) **1951**, 3183, 3188; vgl. diese Z. **137**, 38 (1952/53); **138**, 121 (1953).

Titan und Zirkonium mit dem Lösungsmittelgemisch Phenol-Methanol-konz. Salzsäure (für Alkalimetalle 37,5 : 22,5 : 20, für die anderen 50 : 20 : 30%, Gew. Vol Vol) auf den Papiersorten Whatman Nr. 1, 4 oder 41. Es gelingt mit diesem Lösungsmittelgemisch, die Alkalimetalle in folgende Gruppen aufzutrennen: Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumionen einerseits, Lithium und Natrium anderseits. Für qualitative und halbquantitative Zwecke reicht diese Auftrennung aus, da spezifische Sprühreagentien die Erkennung der einzelnen Komponenten erleichtern. [Eine vollständige Auftrennung gelingt nur mit zweidimensionalen Chromatogrammen durch Verwendung von Methanol-n-Butanol-Mischungen (70 : 30 Vol-%) zur Trennung von Kalium, Natrium, Ammonium und Lithium sowie mit Phenol-Methanol-konz. Salzsäure-Mischung zur Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium.] — Mit der angegebenen Arbeitsweise können noch 0,1 μmol Na, K, Rb und Cs sowie 0,25 μmol Li und NH_4 nachgewiesen und durch Vergleich mit Standardproben angenähert quantitativ bestimmt werden. Dabei stört ein Überschuß eines oder mehrerer anderer Komponenten von 10 μmol nicht. Bei einem Laufweg von 50 cm werden bei Anwendung von je 1,7 μmol Alkalimetall folgende R_f-Werte gefunden: K 0,08—0,14, Na 0,09—0,13, Rb 0,15—0,20, NH_4 0,23—0,27, Li 0,27 bis 0,32, Cs 0,33—0,40. Das Verfahren kann zur *Bestimmung der Alkalimetalle in Lepidolit und Pollucit* angewendet werden. — Für die anderen Elemente werden innerhalb von 16 Std im Phenol-Methanol-konz. Salzsäure-Gemisch bei Verwendung von je 100 μg folgende R_f-Werte erhalten: Zr 0,09, Al 0,13, In 0,28, Ti 0,34, Zn 0,40, Tl^{III} 0,58, Fe 0,64 und Ga 0,73. Die Nachweisgrenze liegt für Al, Ga, In und Zn bei 1 μg, 1 μg Ga kann so noch von 1000 μg Al getrennt werden. Die Methode eignet sich zur qualitativen *Analyse von Aluminiumlegierungen*. — *Arbeitsweise*. Die Chromatogramme (16 cm breit) werden in einem „Chromotank" (75 cm hoch, Lösungsmitteltrog 26 cm lang) bei 18—20° C innerhalb von 16—18 Std absteigend entwickelt, die Lösungsmittelfront kann 50 cm wandern. Vier 0,01 ml-Proben können quer über das Papier aufgetragen werden. Nach dem Chromatographieren werden die Streifen 10 min bei 110° C getrocknet und dann für Li und Na mit Zinkuranylacetatlösung[1] besprüht und 1 Std an der Luft getrocknet. Die leuchtend türkisgrüne Fluorescenz wird im UV-Licht beobachtet und kann für quantitative Bestimmungen mit Eichchromatogrammen verglichen werden. Zum Nachweis und zur Bestimmung von K, Rb, Cs und NH_4 besprüht man das Chromatogramm mit Äthanol und sofort danach mit Dinatriumbleihexanitritocobaltat(II)-lösung. [Man löst 12,5 g $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4\,H_2O$ — 19,0 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\,H_2O$ in 100 ml Wasser, mischt mit einer Lösung von 20,7 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser, verdünnt auf 250 ml, läßt 1 Std stehen und filtriert]. Nach dem Trocknen (10 min an der Luft) wäscht man das überschüssige Reagens aus, trocknet und vergleicht mit Eichchromatogrammen. K und NH_4 geben graue, Rb braune und Cs gelbbraune Flekken. — Zur Bestimmung der anderen Elemente dient als Sprühreagens eine 5%ige Lösung (Gew. Vol.) von 8-Hydroxychinolin in der Methanol-Chloroform-Wasser-Mischung (85 : 10 : 5). Nach dem Besprühen hängt man das Papier in eine konz. Ammoniakatmosphäre. Fe erscheint als schwarzer Fleck, nach dem Trocknen fluorescieren die anderen Elemente gelb im UV-Licht

T. Barnabas und J. Barnabas[2] berichten in Zusammenhang mit früheren Mitteilungen[3] über die *papierchromatographische Trennung der Metalle der IIb- und*

[1] Barber, H. H., und I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1625 (1928).

[2] Naturwissenschaften **44**, 61—62 (1957). Ahmednagar College, Ahmednagar (Ind.).

[3] Barnabas, T. u. Mitarb.: Naturwissenschaften **41**, 478 (1954); **42**, 15 (1955); Anal. chim. Acta **12**, 542 (1955); vgl. diese Z. **147**, 69 (1955); **149**, 120 (1956); **150**, 222 (1956).

III a-Gruppe (*Arsen, Antimon, Zinn, und Eisen, Aluminium, Chrom*) in der qualitativen chemischen Analyse. — *Verfahrensweise.* Auf eine Papierscheibe (24 cm ⌀) von Whatman-Nr. 1-Papier werden je 5 μl einer 1%igen Lösung von Arsen, Antimon und Zinn in 5n Salzsäure aufgetragen. Dann wird in der üblichen Weise nach dem Verfahren der Ringpapierchromatographie mit dem Lösungsmittelgemisch Essigsäure-Acetylaceton-Wasser (8 : 1,5 : 2,5) chromatographiert, $^1/_2$ Std an der Luft getrocknet und anschließend mit Dithizonlösung (0,05 g in 100 ml Chloroform) besprüht, wobei für die drei Elemente gelbe, orange und rote Flecke erscheinen. Es ergeben sich folgende R_f-Werte: Arsen 0,59, Antimon 0,76, Zinn 0,92. — Zur Eisen-, Aluminium- und Chrom-Trennung wird das gleiche Papier verwendet. Von jedem Element werden 50 μg aus einer 1%igen Lösung in 5n Salzsäure aufgegeben und mit der Mischung Eisessig-5n Salzsäure (8 : 2) innerhalb von 5 Std entwickelt. Nach dem Trocknen an der Luft erscheinen purpurfarbene bzw. rote Flecken für Eisen bzw. Aluminium nach dem Besprühen mit einer in Äthanol gesättigten Alizarinlösung und Behandlung mit konzentriertem Ammoniak. Das Chrom wird mit blauer Farbe sichtbar, wenn das Papier mit wäßriger Natriumperoxydlösung (5 g in 100 ml) besprüht und darauf mit Benzidinlösung (50 mg in 100 ml 10%iger Essigsäure) nachbehandelt wird. Die R_f-Werte sind für Eisen 0,81, für Aluminium 0,52 und für Chrom 0,45.

E. von Arx und R. Neher[1] beschreiben *neue apparative Hilfsmittel für die Papierchromatographie.* — a) Für die absteigende Chromatographie wird der in Abb. 1 skizzierte *Schlitztrog* empfohlen, der eine rationelle Ausnutzung der Chromatographiegefäße erlaubt. Jede Lamelle kann bei den angegebenen Dimensionen entweder einen 19 cm breiten Bogen oder maximal 10 1,5 cm breite, am Kopf zusammenhängende Streifen aufnehmen. 350 ml mobile Phase reichen mehrere Stunden zum Chromatographieren von 10 Blättern. — b) Für die absteigende präparative Papierchromatographie dient ein sogenannter „*Chromatoblock*", mit dem z. B. 0,05—2,0 g Steroidgemische oder -extrakte an 50 bis 500 Blättern besser und schneller als mit der Säulenchromatographie aufgetrennt werden können. Zum Auftragen der Lösungen verwenden Verff. spezielle Mikropipetten von 0,1 ml Fassungsvermögen mit seitlichem Ansatz. — c) Zur Betrachtung von Chromatogrammen auf einem *Fluorescenzschirm* wird eine Leuchte, ähnlich einer mit Filterglas versehenen Dunkelkammerleuchte, beschrieben. Sie ist ausgerüstet mit einer Fluorescenzlampe (General Electric oder Philips, Hauptstrahlung bei 253,7 mμ). Das Chromatogramm kann leicht hinter den Fluorescenzschirm von oben eingeführt und seitlich verschoben werden. Eine Aussparung in der Seitenwand des Gehäuses gestattet das Anzeichnen der UV-absorbierenden Flecken mit Bleistift während der

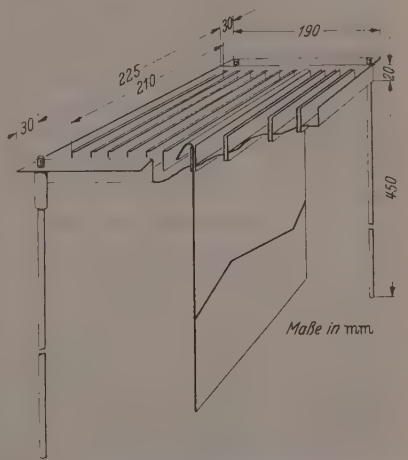


Abb. 1. Schlitztrog zur Chromatographierung nach von Arx und Neher

[1] Helv. chim. Acta **39**, 1664—1670 (1956). CIBA A.-G., Basel (Schweiz).

Betrachtung. — d) Für das Festlegen entsprechender Banden mit geeigneten Indicatorlösungen hat sich das strichförmige *Auftragen der Indicatorlösung mit Hilfe eines* handelsüblichen *Tuschefüllhalters* (1.0—1.6 mm breite Feder) gegenüber dem Ausschneiden kleiner Streifen bei der Bearbeitung zahlreicher Blätter bewährt. — e) Besprühungen von Chromatogrammen mit Indicatorlösungen werden aus hygienischen Gründen mit Hilfe einer *Spritzkabine* vorgenommen. Diese besteht aus einem Blechkasten (Breite Höhe Tiefe: 50 · 60 · 15 cm), der an einen gut ziehenden Abzug angeschlossen ist. Die Vorderseite des Kastens wird von einem auswechselbaren, rostfreien Drahtnetz (Maschenweite 2 mm) gebildet, an dem die Chromatogramme durch den mit einem Schieber regelbaren Sog haften. Auf diese Weise werden beim Besprühen alle überschüssigen Dämpfe abgesaugt. — f) Mit Hilfe der bekannten Arbeitsweise eines *Pantographen* (der im Original abgebildet ist), können UV-Photokopien der Chromatogramme oder die mit Indicatoren angefärbten Chromatogramme selbst auf ein einheitliches Format (z. B. DIN A 4) umgezeichnet werden, wobei alle verwertbaren Ergebnisse übersichtlich erfaßt werden können. — Zur routinemäßigen *Auswertung von Chromatogrammen der Nebennierensteroide* werden UV-Photokopie, alkalische Blautetrazoliumlösung und 20%ige Phosphorsäure oder 20%ige p-Toluolsulfonsäure in Äthanol verwendet. Im letzteren Fall wird 2 min bei 90° C getrocknet. Zu beachten bleibt, daß die UV-Fluorescenz (360 mμ-Gebiet) von *Hydrocortison* mit Phosphorsäure stärker ist als mit p-Toluolsulfonsäure, während bei *11-Dehydrocorticosteron* gerade das Gegenteil der Fall ist. D. Jentzsch

Papierelektrophorese. G. Hoxter, B. L. Wajchenberg und R. Mungioli[1] übertragen die früher für die quantitative Auswertung von Tiselius-Chromatogrammen angegebene *geometrische Analyse*[2] nunmehr auch auf die Papierelektrophorese. Das Verfahren, das letzten Endes in einer Aufteilung der Transparenz- oder Farbintensitätskurven eines Pherogramms in Gauss'sche Kurven und deren Integration besteht, wird rezeptartig beschrieben. Auch wird eine Anweisung für die praktisch erleichterte Analyse gegeben. Bei Anwendung des Verfahrens muß vorausgesetzt werden, daß Farbintensität und z. B. die Proteinkonzentration einander proportional sind.

Über neue Anwendungen der Hochspannungselektrophorese auf Trägerschichten berichten Th. Wieland und G. Pfeiderer[3]. Die neuen Erfahrungen über analytische und präparative Trennungen nach der früher beschriebenen Methode[4] erstrecken sich auf rein versuchstechnische Empfehlungen, auf die erforderliche Qualität der Papiere und insbesondere auf neue Anwendungen: *Bestimmung der Wanderungsstrecken* (analog dem R_f-Wert im Papierchromatogramm) *von Aminosäuren, Aminen und Peptiden, Trennung von Hydroxy- und allo-Hydroxyprolin von einfachen Polyphenolen, von Nitrophenolen, von 3-Naphthalencarbonsäuren, von Derivaten der Phosphorsäure* mittels Autoradiographie und schließlich *Trennung und Nachweis von Enzymen*. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die umfangreiche Originalarbeit verwiesen werden.

C. Hanot[5] berichtet über *die Papierelektrophorese aromatischer Amine*. Die Versuche sind in einer geschlossenen Kammer auf Whatman Nr. 4-Papierstreifen von 28 cm Länge und 4.5 cm Breite und mit Clark-Lubs-Lösung als Elektrolyt (p_H 2.7,

[1] Nature (London) **179**, 423—424 (1957). Hosp. Clin. und Inst. Butantan, São Paulo (Brasilien).

[2] Hoxter, G., und R. Mungioli: Mem. Inst. Butantan **22**, 75 (1950).

[3] Angew. Chem. **69**, 199—204 (1957). Univ. Frankfurt M.

[4] Wieland, Th., und G. Pfleiderer: Angew. Chem. **67**, 257 (1955); vgl. diese Z. **149**, 125 (1956).

[5] Bull. Soc. chim. Belgique **66**, 76—92 (1957). Univ. Gent (Belgien).

Ionenstärke 0,004, HCl-KCl-Mischung) bei Raumtemperatur ausgeführt. Vor Auftragen der Probe wird 15 min zwecks Äquilibrierung elektrolysiert (100—220 V); die Probe (10—20 μl) wird strichförmig oder auch in einem Papierstreifen von 1×3 mm aufgesogen aufgebracht. Zur Kennzeichnung und auch zur Identifizierung wird eine 0,5%ige Lösung von *p-Nitrobenzoldiazoniumfluoborat als neues Reagens* empfohlen, dessen Farbreaktion mit 30 aromatischen Aminen angegeben ist. Wird auch mit 1 n Natronlauge besprüht, dann können vor allem die für primäre Amine charakteristischen Farbänderungen von Gelb nach Violett zur Differenzierung der Zonen dienen. Sekundäre Amine ergeben tiefere Farben als die entsprechenden tertiären, die m-Verbindungen zeigen dunklere Färbung als o- und p-Verbindungen.

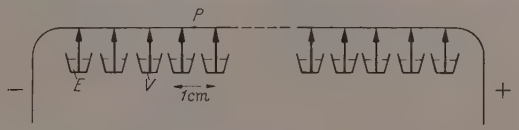


Abb. 1. Elektrophorese mit eliminierter Verdampfung nach HANOT

Die Nachweisgrenze mit dem angegebenen Reagens liegt zwischen 0,1 und 10 μg, so daß einfach wäßrige Lösungen der Amine zur Elektrophorese verwendet werden. Auf Grund der gut meßbaren Wanderweiten nach 2 Std Elektrolyse (2—10 cm bei 220 V entspr. 3—5 mA) gelingt die Trennung von 17 verschiedenen Zwei- bis Vier-Komponenten-Gemischen. Die auf α-Naphthylamin bezogenen Beweglichkeiten dieser Amine sind angegeben. — Sehr eingehend wird die Bestimmung absoluter Beweglichkeiten nach der Methode von M. MACHEBOEUF[1], also bei kontrollierter Verdampfung, behandelt, wobei auch die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Auftragsort eingehend untersucht und berücksichtigt wird. Aus Versuchen mit Wechselstromelektrolyse wird auch der Einfluß der Flüssigkeitsströmung beim Verdampfen ermittelt, und zur weitgehenden Eliminierung wird empfohlen, die Elektrolyse im Papierstreifen vorzunehmen, der entsprechend Abb. 1 mit ausreichend viel „Versorgern" ausgestattet ist, so daß die verdampfte Flüssigkeit überall automatisch ersetzt wird. Dabei werden die als Versorger dienenden Streifen an Nylonfäden aufgehängt, auf denen der Elektrophoresestreifen ruht. Das Verfahren hat sich sehr bewährt, wenn bei niedriger Ionenstärke, mit gleichmäßig feuchtem Streifen und in wirklich horizontaler Lage gearbeitet wird. K. CRUSE

Polarographie. *Mit Wachs imprägnierte Graphitelektroden* lassen sich nach Versuchen von V. F. GAYLOR, A. L. CONRAD und J. H. LANDERL[2] mit gutem Erfolg in der *Polarographie* verwenden, da durch die Imprägnierung eine fast 10fache Erniedrigung der Grundströme und gleichzeitig verbesserte Reproduzierbarkeit erzielt wird. Am besten wird der bleistiftartig angespitzte Graphitstab (6 mm ⌀) z. B. in Opalwachs bei 100° C 2 Std getränkt, abgekühlt und am spitzen Ende von anhaftendem Wachs befreit (Sandpapier). Für jede Aufnahme wird neue Oberfläche freigelegt. Die Dauer der Imprägnierung spielt eine nur untergeordnete Rolle, wesentlich ist die Wachsart: An 10 verschiedenen Wachsarten wird für das Polarogramm 10^{-4} m *Dibutylphenylendiaminlösung* in Natriumacetatpuffer in 50%igem Alkohol (p_H 5,2) eine Änderung des Verhältnisses $i_d/i_{\text{Reststrom}}$ von 0.1 an wachsfreien Graphitelektroden bis zu 20 bei Tränken mit Castor-Wachs festgestellt. Vor Aufnahme des Polarogramms wird 15 min mit Stickstoff behandelt und gleichzeitig

[1] Chem. Weekbl. **49**, 237 (1953); Bull. Soc. Chim. biol. **35**, 346 (1953); vgl. diese Z. **145**, 281 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 224—228 (1957). Standard Oil Co., Cleveland (Ohio).

10 min anodisch bei 90% des endgültig verwendeten Potentials vorpolarisiert, anschließend 5 min beim Anfangspotential belassen. Sollen nicht Oxydationspotentiale (organische Substanzen) bestimmt, sondern anorganische Substanzen reduziert werden, dann wird 5 min mit Stickstoff durchperlt, gleichzeitig 2 min kathodisch vorpolarisiert und 3 min auf dem Anfangspotential belassen, bevor die Probezugabe erfolgt. Die Elektroden sind in 0,1 m Kaliumchloridlösung von $-1{,}0$ bis $-1{,}3$ V verwendbar. Der Diffusionsstrom und das Halbstufenpotential hängen von der Polarisierungsgeschwindigkeit und auch von der Wachsart ab. Polarogramme für *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Phenol*, *Butyl-p-aminophenol*, *p-Phenylendiamin*, *Oxalsäure*, *Chinon*, *Hydrochinon* und *Chinhydron* zeigen konzentrationsproportionale Stufenhöhen. Die quantitative Analyse von *Pb*, *Ag* und O_2 aus der Stufenhöhe ist nur in kleinen Konzentrationsbereichen zuverlässig möglich, dafür aber um so besser bei geringer Konzentration (10^{-5} m). Ohne Rühren der Lösungen sind die Polarogramme vorzüglich reproduzierbar (2%), wird gerührt, dann wird eine geringe Verschiebung des Halbstufenpotentials zu edleren Werten beobachtet und vor allem ein rund 5faches Anwachsen des Diffusionsstromes, weshalb der damit verbundene größere Fehler (10%) bei der Diffusionsstrommessung oft in Kauf genommen werden kann.

In einer weiteren Versuchsreihe berichten V. F. Gaylor, A. L. Conrad und J. H. Landerl[1] über die *polarographische Bestimmung von Antioxydantien in Benzin* an der mit *Opalwachs* oder mit *Castorwachs imprägnierten Graphitelektrode*. Gemessen werden die Oxydationsstufenhöhen von *N,N'-di-sek.-butyl-p-phenylendiamin* (*I*) und von *N-n-butyl-p-aminophenol* (*II*) in der Meßzelle nach Abb. 1. Als Bezugskathode dient eine um die Graphitelektrode gewickelte Ag/AgCl-Elektrode (Silberdraht in 5n Salzsäure 10 min bei 1,5 V behandelt). — *Arbeitsvorschrift.* Der Probe von 25 ml werden zweckmäßig 5 ml Bariumnaphthenatlösung (0,5 g in 100 ml Isooctan) zugesetzt, wodurch eine deutliche Erhöhung des Diffusionsstromes erzielt wird, die Lösung wird dann mit 0,2 m Lithiumchloridlösung in Isopropylalkohol auf 50 ml aufgefüllt. 25 ml dieses homogenen Gemischs werden polarographiert, eine Entfernung gelösten Sauerstoffs ist nicht erforderlich. Die frische Graphitelektrode wird zunächst 2 min bei $-0{,}65$ V Zellspannung, dann 3 min bei $-0{,}25$ V konditioniert, schließlich wird von $-0{,}25$ bis $-0{,}75$ V (1,24 mV je sec) unter Rühren mit 300 U/min polarographiert. Reproduzierbare Ergebnisse werden nur bei in sich konstanten Versuchsbedingungen erhalten. Bei der Analyse von II werden Fehler durch Anwesenheit von Mercaptanen, Phenolen oder Diolefinen dadurch umgangen, daß die Stufenhöhe bei $-0{,}30$ V vermessen wird. Für 10—60 ppm I und für 5—20 ppm II sind die Stufenhöhen der Konzentration linear proportional. Der mittlere Fehler der Analysen liegt bei 6% für I und bei 4% für II. 1 bzw. 2 ppm sind noch nachweisbar. Für die Einzelbestimmung (9% Fehler) werden höchstens 45 min benötigt.

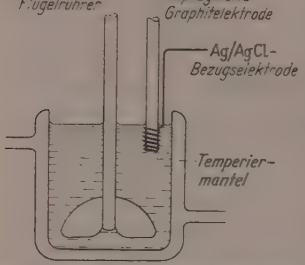


Abb. 1. Polarographiergefäß nach Gaylor u. Mitarb.

F. Baumann und I. Shain[2] haben beobachtet, daß *Chrom*(*VI*) in saurer Lösung *polarographisch an der rotierenden Gold-Mikroelektrode analysiert werden kann*, wenn eine bestimmte Konditionierung der Goldelektrode erfolgt. An Stromspannungs-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 228—232 (1957).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 303—306 (1957). Univ. Wisconsin, Madison, Wis. (USA).

kurven mit einer reinen 5 mm langen Goldelektrode der in Abb. 2 wiedergegebenen Konstruktion bei 1080 U/min in 1 m *Überchlorsäure* wird nachgewiesen, daß die Verwendung der Elektrode zwischen $-0{,}2$ und $+0{,}8$ V zuverlässig möglich ist, wenn die Lösung von Sauerstoff befreit und völlig rein ist. Da Chrom(VI) in 1 m Überchlorsäure bei $+0{,}4$ Volt reduziert wird, können Chromstufen an Goldelektroden ohne Störung durch Sauerstoffreduktion vermessen werden. Die Stufenhöhe ist im Bereich 10^{-6} bis $3 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen der Konzentration proportional. Der Proportionalitätsfaktor wird zu 1,11 μA/10^{-3} m mit einer mittleren Abweichung von 0,013 bestimmt. Wohl muß die Goldelektrode von jeglichem Oxydfilm gereinigt und außerdem sichergestellt sein, daß Verunreinigungen nicht mehr abgeschieden werden können. Als beste Maßnahme hat sich eine anodische Vorpolarisation bei $+2{,}5$ V während 15 sec und daran anschließend eine Polarisation bei 0 V über 5 sec (zur Entfernung des Oxydfilms) bewährt. In 8 Messungen an einer $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ m Chrom(VI)-Lösung in 1 m Überchlorsäure wurden dann $E_{1/2} = 0{,}674 \pm 0{,}0034$ V, $i_d = 7{,}39 \pm 0{,}10$ μA festgestellt.

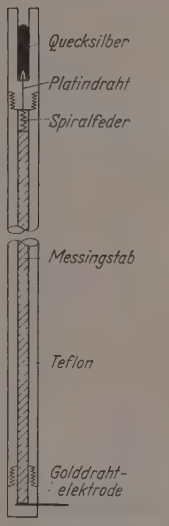


Abb. 2. Rotierende Gold-Mikroelektrode nach BAUMANN und SHAIN

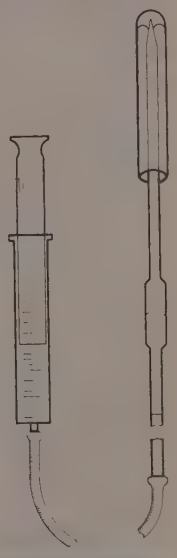


Abb. 3. Polarographisches Mikrogefäß nach SMITH u. TAYLOR

Eine polarographische Mikromethode zur Bestimmung von Jodiden neben Chlorid und Bromid wird von S. W. SMITH und J. K. TAYLOR[1] angegeben. Sie beruht auf der Oxydation des Jodids mit Brom zum Jodat und nachfolgender Reduktion des Jodats an der Tropfelektrode nach A. RYLICH[2]. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe von 0,5—1 ml wird neutralisiert bzw. mit einem Tropfen 0,01 n Salzsäure angesäuert, mit einem Tropfen Brom versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Oxydation beendet ist, aber ohne daß die Lösung eingeengt wird, da sonst Jodatverluste eintreten. Durch eine mit einer Rekordspritze verbundenen Pipette wird die Lösung dann in die Pipette eingesaugt, direkt anschließend auch so viel konzentrierte Lösung von Kaliumchlorid, Borax und Gelatine, daß bei Auffüllen der 1- oder 2 ml-Pipette eine Lösung gewonnen wird, die 0,1 n an KCl, 0,005 n an Borax ist und 0,01% Gelatine enthält. Der Pipetteninhalt wird dann in das Polarographiergefäß entsprechend Abb. 3 gedrückt, mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und in üblicher Weise mit einer Ag/AgCl-Elektrode als Anode an der Tropfelektrode zwischen 0,8 und 1,6 V polarographiert. Die Auswertung muß durch Vergleich mit Eichaufnahmen erfolgen, da die Stufenhöhe bei Gehalten von 0,1—2 μg je Milliliter nicht völlig linear wächst. Der Fehler der insgesamt etwa 1 Std dauernden Analyse liegt bei $\pm 5\%$; 0,03 μg Jodid je ml sind noch nachweisbar. Schwermetalle bedingen größere Fehler.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 301—303 (1957). Nat. Bur. Standards, Washington (USA).
[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **7**, 288 (1935); vgl. diese Z. **109**, 267 (1937).

D. R. Curry und J. T. King-Cox[1] haben die Untersuchungen von D. J. Ferrett u. Mitarb.[2] zum Anlaß genommen, um auch die *Leistungsfähigkeit des* Tinsley-*Registrierpolarographen* (Standard 15/6) bzgl. der Empfindlichkeit und des Auflösevermögens eingehend zu prüfen, wobei zur Aufnahme derivativer Polarogramme ein modifizierter Leveque-Roth-Kreis zugeschaltet war. Die an Polarogrammen von Cd^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}-Pontachromviolett SW, an (Cd^{2+}-In^{3}), (Pb^{2+}-Tl^{+}), (Pb^{2+}-In^{3+}-Cd^{2+}), (Pb^{2+}-Cd^{2+}) und (Fe^{2+}-Cu^{2+}) gewonnenen Ergebnisse beweisen die gute Leistungsfähigkeit des Tinsley-Polarographen, vor allem wenn berücksichtigt wird, daß es sich um ein längst nicht so kompliziert gebautes Gerät handelt wie z. B. bei einem Kathodenstrahl- oder Rechteckwellen-Polarographen.

K. Cruse

Titrationsmethode mit polarisierten Platinelektroden („Polarovoltrie"). W. Walisch[3] berichtet über ein neues Gerät, mit dem die früher beschriebenen Titrationen[4] an zwei polarisierenden Metallelektroden ausgeführt werden können. Die Methode, die als „*Polarovoltrie*" bezeichnet wird, ist an sich nicht neu, da sie als „*derivative polarographic titration*[5]" eine Polarisationsspannungstitration darstellt und auch mit der Deadstop-Methode vergleichbar ist. Es wird jedoch gezeigt, daß der Anwendungsbereich dieser Methode der Deadstop-Titration weit überlegen ist, wenn günstige Bedingungen gewählt werden. — Das netzbetriebene Gerät, dessen Kernstück eine Doppeltriode mit üblicher Brücke im Anodenkreis ist, besitzt gleichzeitig Anschlüsse zur Ausführung automatischer Titrationen, bei denen der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt zur Sperre des Bürettenzuflusses mittels eines Relais ausgenützt wird. Ausführbar sind folgende Titrationen: *Salzsäure-*, *Essigsäure-* und *Oxalsäurebestimmung mit Natronlauge*, Bestimmung von *Kaliumjodid mit Permanganat*, *Bleiacetat mit Dichromat*, *Thiosulfat mit Jod*, *Halogenid mit Silbernitrat*, *Bleiacetat mit Oxalsäure*, *Karl-Fischer-Titrationen*, Bestimmung von *Aminen durch Diazotieren*, von *Carbonylgruppen durch Oximierung*, von *Diacetonalkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat* und Titrationen in nicht wäßrigen Lösungen, z. B. *Phenylhydrazin mit Salzsäure in Alkohol* sowie *Titration aliphatischer und aromatischer Amine in organischen Medien*. Schließlich ist die Methode dank der Automatisierung auch bei kinetischen Messungen gut verwendbar[6].

K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. M. Masui[7] hat in Fortsetzung früherer Versuche[8] über neue *Hochfrequenztitrationen von langkettigen Dicarbonsäuren* in organischen Lösungsmitteln niederer Dielektrizitätskonstanten berichtet und an Hand einer ebenfalls früher angegebenen Formel[8] die Abhängigkeit des Titrationskurvenverlaufs von der Dielektrizitätskonstante und vom Abstand der Carboxylgruppen im Molekül auf Übereinstimmung mit dieser Formel untersucht. An Versuchen mit *Adipinsäure*, *Azelainsäure*, *Sebacinsäure*, *Dodekandicarbonsäure*, *Thapsinsäure* und *Hexadekandicarbonsäure* werden jedoch bei Titration mit Natriummethylat und bei

[1] Analyst **82**, 128—132 (1957). Bragg Lab. (N. O. I. D.), Sheffield (England).

[2] Ferrett, D. J., G. W. C. Milner, H. I. Shalgosky u. L. J. Slee: Analyst **81**, 506 (1956), vgl. diese Z. **156**, 290 (1957).

[3] Chim. analytique **39**, 63—66 (1957). Univ. Saarbrücken.

[4] Dubois, J. E., u. W. Walisch: C. R. Acad. Sci. **242**, 1161—64 (1956); vgl. diese Z. **154**, 441 (1957).

[5] Reilley, C. N., W. D. Cooke u. N. H. Furman: Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952).

[6] Dubois, J. E., u. W. Walisch: J. Chim. physique **52**, 775 (1955).

[7] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1109—1113 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Osaka (Japan).

[8] Masui, M.: J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1519 (1955), vgl. diese Z. **154**, 133 (1957).

einer Dielektrizitätskonstante zwischen 8 und 17 so konstante Carboxylgruppenabstände ermittelt, daß die Formel nicht mehr anwendbar erscheint*. K. Cruse

Über analytische Anwendungsmöglichkeiten der Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Aceton berichten R. Montequi, A. Doadrio und M. Fernandez Santiso[1]. Nach der Gleichung: $HgCl_2 + 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot CH_2)_2Hg + 2\,Cl^- + 2\,H^+$ werden Wasserstoffionen frei, die man durch Titration mit Lauge bestimmen kann. Um genaue Resultate zu erhalten, muß die Acetonkonzentration der Lösung mehr als 30% betragen und die Titration muß beim Siedepunkt des Acetons durchgeführt werden, da in der Kälte basische Salze ausfallen. Titriert man mit eingestellter NaOH-Lösung, so kann das Verfahren zur *Bestimmung des Quecksilbers* dienen, geht man umgekehrt von einer genau bekannten Quecksilberchloridmenge aus, so ermöglicht es die *Titerstellung von Alkalihydroxydlösungen. — Ausführung.* Man löst eine etwa 20 ml 0,1 n NaOH-Lösung äquivalente Menge $HgCl_2$ (0,3714 g) in der Wärme in einem Gemisch von 45 ml Aceton und 20 ml Wasser und neutralisiert genau gegen Phenolphthalein als Indicator. Danach wird mit 0,1 n Alkalihydroxydlösung unter magnetischem Rühren nahezu beim Sieden der Lösung bis zur Rotfärbung titriert. Die Analysenfehler betragen etwa 0,1—0,3%. — Mit *Harnstoff als Komplexbildner* ergeben sich weniger genaue Resultate als mit Aceton, da hier nur die Titration in der Kälte möglich ist. Irmgard Pfitzer

II. Analyse anorganischer Stoffe

Das bei der jodometrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd ausgeschiedene Jod kann nach B. R. Sant[2] mit arseniger Säure bei p_H 9 titriert werden[3]. Gegenüber dem sonst üblichen Thiosulfat hat As_2O_3 den Vorteil, daß es als Urtitersubstanz direkt eingewogen werden kann. Es soll versucht werden, das Verfahren auch auf Peroxyde und Peroxysalze anzuwenden. — *Ausführung.* Die Probelösung versetzt man mit 20—25 ml 2n Schwefelsäure, 20 ml 10%iger KJ-Lösung und nach 10—15 min mit einer Pufferlösung, die 8% Borax und 4% Borsäure enthält und titriert dann mit der üblichen, mit $NaHCO_3$ gepufferten 0,1 n Lösung von arseniger Säure. G. Denk

Kalium. R. Montequi, A. Doadrio und C. Serrano[4] haben das maßanalytische Bestimmungsverfahren von H. Flaschka u. Mitarb.[5] überprüft, das auf der *Fällung des Kaliums als Kaliumtetraphenyloborat* und *Titration des Niederschlages mit Alkalilauge* in Gegenwart von Quecksilberchlorid, Aceton und Kaliumjodid beruht. In Zusammenhang mit Untersuchungen über die Quecksilberkomplexe mit Aceton[6] kommen die Verff. zu dem Ergebnis, daß die Anwesenheit von Aceton bei

* Anmerkg. d. Ref.: Die Deutung der Versuchsergebnisse läßt eingehendere Kenntnis der Abhängigkeit des Titrationskurvenverlaufs von der Dielektrizitätskonstante vermissen. Siehe hierzu Experientia Suppl. V, 107—133 (1956).

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 1—7 (1957). Instituto „Alonso Barba", Madrid (Span.).

[2] Chim. analytique **39**, 53—54 (1957). Univ. Banaras (Indien).

[3] Über die Verwendung von arseniger Säure an Stelle von Thiosulfat siehe auch G. S. Deshmukh und B. R. Sant, Analyst **77**, 272 (1952); vgl. diese Z. **138**, 277 (1953); B. R. Sant, diese Z. **148**, 176 (1955/56); **158**, 211 (1957).

[4] Inform. Quím. analít. **11**, 8—12 (1957). Inst. „Alonso Barba", Madrid (Spanien).

[5] Flaschka, H., A. M. Amin und A. Holasek: diese Z. **138**, 241 (1953); H. Flaschka und H. Abdine: diese Z. **144**, 415 (1955).

[6] Montequi, R., A. Doadrio und M. Fernandez Santiso: Inform. Quím. analít. **11**, 1 (1957); vgl. diese Z. **159**, 57 (1957).

der Titration des Phenyloborats nicht nur überflüssig sondern sogar schädlich ist. Auch der Jodidzusatz ist entbehrlich. Daraus ergibt sich folgende vereinfachte *Arbeitsweise* zur Bestimmung von Kaliummengen zwischen 1 und 10 mg: Man gibt zu der zu untersuchenden neutralen Kaliumsalzlösung, die man auf 50 ml aufgefüllt hat, 0,5 ml konz. Salzsäure und läßt tropfenweise unter ständigem Rühren mit einem Glasstab 10 ml einer 1,2%igen Natriumtetraphenyloboratlösung zufließen. Nach 5—10 min wird der Niederschlag filtriert und mit der 1 : 10 verdünnten Fällungsflüssigkeit in Anteilen von 1—1,5 ml dreimal gewaschen. Zum Schluß wäscht man 2—3mal mit dest. Wasser (2 ml). Man überführt den Niederschlag als wäßrige Suspension sorgfältig in einen Erlenmeyer-Kolben (ggf. muß der Niederschlag etwas mit 75%igem Alkohol angefeuchtet werden). Man hat schließlich ein Volumen von 20—25 ml. Unter Zufügen einiger Glasperlen versetzt man mit 5 ml einer Quecksilberchloridlösung. (6,80 g $HgCl_2$ + 4,35 g NaCl auf 100 ml Wasser) schüttelt und erwärmt im Wasserbad. Man gibt einige Tropfen Methylrotlösung als Indicator hinzu und titriert mit 0,05n NaOH-Lösung bis zum bleibenden Farbumschlag. 1 ml 0,05n Natronlauge entspricht 0,6516 mg K. Die Analysenfehler betragen einige Zehntel Prozente. IRMGARD PFITZER

Zum Nachweis geringer Mengen von Kupfer benutzt M. FUJIMOTO[1] die Bildung einer violetten Färbung auf einem Kationenaustauscher[2] nach Zusatz von p-Phenylendiamin und Ammoniumrhodanid. Als Austauscher kann farbloser Dowex 50W-X8 in H-Form benutzt werden, am besten ist jedoch ein nur zu 1% mit Divinylbenzol vernetztes Harz. — *Ausführung.* Man bringt auf eine weiße Tüpfelplatte einige Körnchen des Austauschers und 1 Tropfen frisch hergestellte, 0,1%ige wäßrige Lösung von p-Phenylendiamin, rührt mit einem Glasstäbchen um und läßt 5 min stehen. Dann fügt man nacheinander je 1 Tropfen Probelösung (deren Neutralsalzgehalt niedriger als 3 n sein soll), 2 n Ammoniak und 0,3%ige Ammoniumrhodanidlösung hinzu. Nach etwa 10 min beobachtet man unter der Lupe die im Harz entstandene Dunkelviolettbraun- bzw. Violettgraufärbung. Für alle Lösungen muß entionisiertes Wasser benutzt werden. Die Erfassungsgrenze wird zu 0,02 μg Cu bei einer Grenzkonzentration von $1:2 \cdot 10^6$ bestimmt. Der Nachweis wird beträchtlich gestört durch Eisen(III), Kobalt, Silber, Chromat, Dichromat und Nitrit. R. KLEMENT

Kupfer, Quecksilber und Cadmium können nach T. AKIYAMA, M. FUJITA, M. FUJIWARA und K. KAWASHIMA[3] mit *Isonicotinsäurehydrazid* quantitativ ausgefällt werden. Cu^{2+} gibt bei p_H 4,3—4,4 einen blaugrünen Niederschlag, Hg^{2+} fällt bei p_H 4,8 und Cd^{2+} bei p_H 4,4—4,5 aus. Die Niederschläge werden nach der Filtration mit einer 0,1%igen Lösung des Reagenses von p_H 4,4 gewaschen, anschließend in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung als Sulfid wieder gefällt. Hg und Cd werden als Sulfid, Cu wird als Oxyd zur Auswaage gebracht. Versuche zur Nebeneinanderbestimmung der drei Metalle unter Verwendung von ÄDTA und Tripolyphosphat als maskierenden Mitteln hatten unbefriedigende Ergebnisse.
G. DENK

Silber. Nach S. J. GEDANSKY und L. GORDON[4] läßt sich Silber indirekt mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) photometrisch bestimmen, indem man Nickel aus Tetracyanonickelat(II) durch Silberionen verdrängt und die freigewordenen

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 87—92 (1957). Univ. Tokyo (Japan).
[2] Vgl. diese Z. **159**, 63 (1957).
[3] Jap. Analyst. **5**, 701—703 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoto Coll. of Pharmacy (Japan).
[4] Analyt. Chemistry **29**, 566—569 (1957). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

Nickelionen mit ÄDTA mit photometrischer Endpunktsanzeige titriert. — *Ausführung.* 25 mg Kaliumtetracyanonickelat(II) werden in wenig Wasser gelöst. Dann gibt man 5 ml konz. Ammoniak hinzu und löst darin eine Tablette Murexidindicator (Murexid mit KCl stabilisiert). Man überführt in den Titrationsbecher, füllt auf etwa 70 ml mit Wasser auf und gibt nun die Silberprobe (0,1—10 mg Ag in 15 ml Wasser) hinzu. Liegt das Silber als unlösliches Chlorid oder Bromid vor, wird die Probe vorher in konz. Ammoniak gelöst. Die Gesamtmenge Ammoniak soll in der zu titrierenden Lösung nicht weniger als 3 und nicht mehr als 10 ml konz. Ammoniaklösung betragen. Man stellt nun das Photometer zwischen 400—480 mμ auf die Extinktion Null ein, titriert bei mehr als 1 mg Silber mit 0,005 m, bei weniger als 1 mg mit 0,0006 m ÄDTA-Lösung und trägt in bekannter Weise die gemessene Extinktion gegen die Anzahl der verbrauchten ml ÄDTA-Lösung auf. Der Endpunkt ergibt sich durch Extrapolation. Ein Vergleich (9 Werte) visueller und photometrischer Endpunktsbestimmung zeigt die große Überlegenheit photometrischer Indizierung. Es stören Li, Ba, Sr, Tl, Ca, Mg, Pb, Zn, Hg und Kupfer; von diesen Elementen kann das Silber leicht durch konventionelle Methoden abgetrennt werden. Der Fehler beträgt bei Mengen von 1—10 mg Silber maximal 3%, bei 0,1 mg etwa 9%. — Die Arbeit enthält ferner die Absorptionsspektren des Nickel-, ÄDTA- und des Nickel-Murexid-Komplexes bei verschiedenen Titrationsstufen. Die Verff. benutzten für ihre Messungen ein Evelyn-Photometer. H. Specker

Eine amperometrische Methode zur Bestimmung sehr kleiner Zink- und Kupfermengen beschreiben A. P. Vojlošnikova, M. T. Kozlovskij und O. A. Songina[1]. Die Zinktitration erfolgt mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung, die Kupfertitration jodometrisch mit Natriumthiosulfatlösung. Die Titrationen werden in einem Volumen von 20 ml mit rotierender Pt-Elektrode (Länge 4 mm, ⌀ 0,5 mm) ausgeführt. Als Vergleichselektrode dient ein Quecksilberjodid-Halbelement ($E = +0{,}02$ V), zur Messung wird ein Spiegelgalvanometer mit der Empfindlichkeit $3{,}9 \cdot 10^{-9}$ A verwendet. Titriert wird mit 0,001 m oder 0,0002 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung für Zn und 0,00086 m $Na_2S_2O_3$-Lösung für Cu. Alle Salze liegen als Sulfate vor. Die Zinktitration erfolgt bei einer angelegten Spannung von +0,8 V (gemessen gegen die Quecksilberjodidelektrode); die Kupferbestimmung kann ohne angelegte Spannung durchgeführt werden. Bei der Zinkbestimmung wird der Lösung Ammoniumsulfat in etwa 0,5 m Konzentration zugesetzt; wenn es sich um die Erfassung sehr kleiner Zinkmengen handelt, arbeitet man in einer 50%igen Äthanol enthaltenden Lösung. Es lassen sich so noch 6 μg Zink in 20 ml bestimmen. Mg, Ca und Alkalisalze stören nicht, Al stört in Gegenwart von NH_4-Ionen erst bei 200fachem Überschuß gegenüber Zink, Eisen wird bei p_H 8 mit Citronensäurekomplex in Lösung gehalten. Nach jeder Zugabe der Maßlösung muß einige Zeit gewartet werden, bis sich ein konstanter Strom einstellt. Bei der Cu-Bestimmung wird das Eisen mit Ammoniumfluorid maskiert. Kupfer läßt sich noch neben der 20000fachen Menge Al, der 2000fachen Menge Mn oder Ca, der 6000fachen Menge Fe bestimmen. Das Verfahren kann z. B. angewendet werden zur Bestimmung von sehr kleinen Cu-Mengen in Lösungen mit 30—40% Fe, sowie in gesättigten Zn- oder Ni-Sulfatlösungen. W. Böhm

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber(II) nach der Dithizonmethode kann nach T. Kato, S. Takei und A. Okagami[2] auch bei Gegenwart größerer Mengen Chlorid ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden,

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 273—276 (1957) [Russisch]. Akad. Wiss. u. Univ. Kazan (UdSSR).

[2] Jap. Analyst **5**, 689—695 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Faculty of Engng., Tôhoku Univ. (Japan).

wenn die Extraktion mit der Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei p_H-Werten oberhalb 2 erfolgt. Zn^{2-}, Cd^{2-}, Pb^{2-} usw. und weniger als 1 mg Cu^{2-} können mit Äthylendiamintetraessigsäure, mehr als 1 mg Cu^{2-} mit 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-tetraessigsäure wirksam maskiert werden. Oxydierende Substanzen (z. B. Cl_2, ClO^-) werden durch Behandeln mit schwefliger Säure entfernt. Es lassen sich 1—25 μg Hg^{2-} 10 ml CCl_4 nach dieser Methode bestimmen. — Für das Quecksilberdithizonat wurde auf Grund der Extraktionsergebnisse (die Extraktion wurde bei Gegenwart von Chlorid und Jodid durchgeführt) ein Extraktionskoeffizient von $\log K = 26{,}79$ erhalten. K. Machner

Zur Bestimmung geringer Bormengen in wäßriger Lösung beschreiben D. F. Kuemmel und M. G. Mellon[1] ein spektralphotometrisches Verfahren, das darauf beruht, daß das UV-Absorptionsspektrum einer wäßrigen Chromotropsäurelösung durch Zugabe von Borsäure infolge Komplexbildung verändert wird[2]. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung wird auf einen p_H-Wert von 4,5—6,5 gebracht (Volumen danach nicht über 15 ml), mit 25 ml 0,00028 m Reagenslösung (siehe unten) sowie 10 ml 2 m Natriumacetatlösung versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Der p_H-Wert der Lösung muß nun 6,8—7,0 betragen. Man mißt die Absorptionsabnahme bei 361,5 mμ gegen eine in der gleichen Weise hergestellte borfreie Vergleichslösung und entnimmt den Borgehalt einer mit Borsäure aufgestellten Eichkurve. Eine gute Reproduzierbarkeit der Wellenlängeneinstellung ist erforderlich. Bestimmbar sind 5—120 μg Bor/50 ml. Die Bestimmung höherer Borkonzentrationen ist im Prinzip möglich, jedoch sind bei höheren Borgehalten die Absorptionsdifferenzen relativ gering, und außerdem werden dann an die Reinheit der Chromotropsäure erhöhte Anforderungen gestellt. Von Fremdelementen, die stören könnten, wird das Bor zunächst in bekannter Weise durch Destillation abgetrennt. Das beschriebene Verfahren erreicht zwar nicht die Empfindlichkeit der bisher angewendeten Verfahren, die fast alle in konzentriert schwefelsaurer Lösung arbeiten, ist aber dafür in der Anwendung bequemer und schneller. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmungen liegt bei etwa $\pm$ 4%. — Die *Reagenslösung* ist eine Lösung von 0,056 g Dinatriumsalz der Chromotropsäure(dihydrat) in 500 ml Wasser. Die Lösung ist im Dunkeln etwa 1 Woche unzersetzt haltbar. H. Zimmer

Zum Nachweis von Bor, Germanium, Niob und Tantal eignet sich nach Mitteilung von V. Patrovský[3] *Brenzcatechinviolett* (Brenzcatechinsulfophthalein) als Reagens. Es gibt in nahezu neutralem Medium (p_H 6—7) mit Ge purpurviolette, mit Bor rosenrote, mit Nb und Ta blaurote Färbungen. Die Nachweisempfindlichkeiten (p_D) betragen für Ge 6,4, für B 4,5, für Nb oder Ta 4,8. Die in Betracht kommenden Störelemente lassen sich mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) und Ammoniumoxalat maskieren, ohne daß die Nachweisempfindlichkeiten der gesuchten Elemente beeinträchtigt werden. So gelingt der Nachweis von Ge neben der 500fachen Menge As, Se und Sn, der Nachweis von B neben der 500fachen Menge Mg, Ca, Al und neben der 50fachen Menge Fe, der Nachweis von Nb und Ta neben der 100fachen Menge Ti, Sn und W. Fluoride und Tartrate verhindern die Reaktionen. Die Unterscheidung der Elemente B, Ge, Nb und Ta voneinander in Gemischen ist nicht möglich. — *Ausführung.* Man versetzt die zu prüfende schwachsaure Lösung mit gleichen Teilen 0,1 m ÄDTA-Lösung und gesättigter Ammoniumoxalatlösung in ausreichender Menge, fügt Natriumacetat bis zum p_H-Wert ungefähr 6 zu und versetzt dann mit 1—3 Tropfen 0,1%iger wäßriger Lösung von Brenzcatechin-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 378—382 (1957). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
[2] Andress, K., und W. Topf: Z. anorg. allg. Chem. **245**, 52 (1947).
[3] Chem. Listy **51**, 968—969 (1957) [Tschechisch]. Geolog. Zentral-Inst., Prag (ČSR).

violett. In Anwesenheit von B, Ge, Nb oder Ta treten die oben angegebenen Färbungen auf. A. KURTENACKER

Über einen Nachweis von Aluminium, der umgekehrt auch zum *Nachweis von Hydroxytriphenylmethanfarbstoffen* herangezogen werden kann, berichten F. FEIGL und D. GOLDSTEIN[1]. Die Verff. finden, daß Aluminiumionen mit Hydroxytriphenylmethanfarbstoffen, wie *Eriochromazurol* (I), *Chrome fast pure blue B* (II), *Aurintricarbonsäure(III)*, *Naphtholchromgrün(IV)*, *Chromazurol S* und *Chromatblau* (Ciba) in wäßriger Phase gefärbte Chelatverbindungen bilden, die nur ganz langsam von Säure zersetzt werden, so daß der Überschuß an Farbstoff mit Äther extrahiert werden kann. Bei den Farbstoffen II und IV gelingt dies quantitativ, bei den anderen nicht ganz vollständig. In Anwesenheit von Al ist die wäßrige Lösung gefärbt. Durch diese Arbeitsweise lassen sich verschiedene Ionen, die sonst stören würden, wie z. B. Be, Zr, Ti, Ga, Sc, La, ausschalten, da deren Komplexe in saurer Lösung nicht so beständig sind. Cr^{III} wird zunächst in Cr^{VI}, Fe^{III} in Fe^{II} übergeführt. — *Arbeitsweise. Nachweis von Aluminium.* Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird mit gepulvertem Magnesiumoxyd behandelt, bis ein leichter Überschuß des letzteren zurückbleibt. Sodann wird eine 5%ige wäßrige Lösung von Chrome fast pure blue B oder Naphtholchromgrün G hinzugefügt und umgeschüttelt. Nach 1 min säuert man mit einem Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) an und schüttelt den überschüssigen Farbstoff mit 10—15 Tropfen Äther aus. Bei Anwesenheit von wenigstens 0,1 μg Al (Grenzkonzentration 1 : 500000) ist die wäßrige Lösung rosa, bzw. grün gefärbt. — *Nachweis von Al bei extremer Verdünnung.* 20 ml der Testlösung werden mit einem Tropfen 1%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt, ammoniakalisch gemacht und die entstandene Fällung abzentrifugiert. Der Niederschlag wird in 2n Salzsäure + konz. Thioglykolsäure aufgelöst, die Lösung wird wie oben weiter behandelt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,4 μg Al, die Grenzkonzentration 1 : 50000000. — *Nachweis von Al in Silicaten.* Man schließt etwa 1 mg Probe mit $ZnCl_2$ auf (2 min), nimmt die Schmelze in verd. Salzsäure auf und bearbeitet weiter wie oben. — *Nachweis von Al_2O_3 neben anderen farblosen Metalloxyden.* Die gepulverte Probe wird mit 1—2 Tr. einer ätherischen Farbstofflösung benetzt, die man vorher durch Schütteln von 1 ml angesäuerter, 1%iger wäßriger Farbstofflösung mit 10 ml Äther hergestellt hat. Nach Verdunsten des Äthers befeuchtet man die Probe mit 2 Tr. Essigsäure (1 : 1) und extrahiert mit Äther. Die Al_2O_3haltigen Stellen der Probe bleiben als blauviolette Flecken zurück. — *Nachweis von Hydroxytriphenylmethanfarbstoffen.* Die zu untersuchende Lösung wird mit 1 Tr. einer 5%igen Aluminiumsulfatlösung behandelt, ammoniakalisch gemacht, sodann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Eine gefärbte wäßrige Lösung zeigt die Anwesenheit von Hydroxytriphenylmethanfarbstoffen an. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt für Chrome fast pure blue B oder Eriochromcyanin 0,1 μg, für Aurintricarbonsäure 5 μg, für Naphthochromgrün G 2,5 μg, -violett R 1 μg. G. KAINZ

Die Trennung von Aluminium und Phosphat gelingt nach V. A. ACHVONEN[2] durch Fällung des Aluminiums mit Kupferron in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA): Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 1 g NH_4Cl, 5 g Ammoniumacetat und 20 ml 5%iger ÄDTA-Lösung; nach dem Ansäuern mit 10 ml konz. Salzsäure werden 15—20 ml 6%ige Kupferronlösung zugegeben. Der p_H-Wert wird mit Ammoniak auf etwa 4,5 eingestellt. Man erhitzt auf dem kochenden Wasserbad, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit dest. Wasser, das auf 500 ml 5 ml Kupferronlösung enthält und verglüht bei 1000—1100° C und wägt. Die Trennung ist quantitativ. W. BÖHM

[1] Analyt. Chemistry **29**, 456—458 (1957). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).
[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 295 (1957) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

Seltene Erden. *Die Trennung der Seltenen Erden mit Hilfe von Ionenaustauschern und Äthylendiamintetraessigsäure* nach SPEDDING, POWELL und WHELLWRIGHT[1] hat J. K. MARSH[2] verbessert. Der Verf. hat beim Arbeiten nach der Methode[1] das Auftreten eines unlöslichen Kupfer-äthylendiaminkomplexes Cu(Cu EDTA) $5\,H_2O$ beobachtet, der die Trennung stört. Durch Verwendung eines sulfonierten Polystyrol-Austauscherharzes (Dowex-50) und eines Mischbettes aus Kupfer- und Wasserstoff-Formen des Austauschers im Verhältnis 2 : 1 und Elution durch mit Ammoniak gepufferter Äthylendiamintetraessigsäure (p_H 8,8) ließ sich diese Schwierigkeit umgehen. *Yttrium* tritt als Begleiter des Dysprosiums auf. Die Ausführung der Trennungen ist im Original sehr genau beschrieben. K. BRODERSEN

Zur Abtrennung des Cers aus Spaltprodukten benutzen G. W. SMITH und F. L. MOORE[3] die Extraktion von Ce^{IV} aus der wäßrigen Lösung mit einer 2-Thenoyltrifluoraceton (TTA)-Lösung in Xylol. Die Oxydation von trägerfreiem ^{144}Ce erfolgt mit $K_2Cr_2O_7$. Liegt das Cer in Makromengen vor, so muß noch $NaBrO_3$ zugegeben werden. Um eine gute Trennung von den übrigen Elementen zu erzielen, wird die angesäuerte Lösung extrahiert. Aus der gewaschenen organischen Phase kann das Ce mit 10 n Salpetersäure extrahiert werden. Der Einfluß der Säurekonzentration, der Extraktionszeit, des Oxydationsmittels und der Zusammensetzung der Waschlösung auf die Extraktionsergebnisse wird im Original eingehend beschrieben. Cl^--, F^-- und PO_4^{3-}-Ionen stören. Die Ausbeute der Extraktion beträgt $80 \pm 2\%$. — *Ausführung.* Die trägerfreies ^{144}Ce enthaltende Lösung wird 1 n an HNO_3, 0,1 m an H_2SO_4 und 0,1 m an $K_2Cr_2O_7$ (oder 0,1 m an $K_2Cr_2O_7$ und 1 n an H_2SO_4) gemacht und nach 5 min mit dem gleichen Volumen 0,5 m TTA-Lösung in Xylol mit einem rasch laufenden Rührer 10 min lang gründlich durchgemischt. Nach dem Absetzen wird die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase 3 min mit dem gleichen Volumen 0,1 m schwefelsaurer 0,1 m $K_2Cr_2O_7$-Lösung gewaschen und anschließend das Ce mit 10 n Salpetersäure daraus extrahiert. Ein aliquoter Teil der salpetersauren Phase dient zur Messung der Radioaktivität. H. MÜNZEL

Die bekannte Leuchtreaktion auf Zinn hat P. RENAUD[4] neuerlich untersucht[5] und dabei folgendes festgestellt: Die Reaktion tritt nur im reduzierenden Teil einer genügend heißen Flamme mit den Chloriden von Zinn(II) oder Zinn(IV) auf. Stannite, Stannate, Sulfostannate geben die Reaktion nicht, bzw. erst dann, wenn man den auf der Proberöhre entstandenen Zinnspiegel mit Salzsäure befeuchtet hat. Von Chloriden anderer Metalle gibt $HAuCl_4$ eine grüne Leuchtreaktion. Die Chloride von Pt und Pd reagieren nicht. Salpetersäure verhindert die Zinnreaktion; ähnlich, wenn auch schwächer störend wirken H_3PO_4, H_2SO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2MoO_4$. Dagegen stören nicht: $KMnO_4$, H_2O_2, $KClO_4$, K_2CrO_4, $Na_2B_4O_7$, $KAsO_2$, $KAsO_3$, $NaNO_2$, Na_2SO_3. Kaliumbromid verursacht Grünfärbung der Flamme. Verf. führt die Lumineszenzerscheinung auf die Dissoziation der Zinnhalogenide zurück.
F. SCHÄRTL

Eine heterometrische Mikrobestimmung von Blei mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat wird von M. BOBTELSKY und R. RAFAILOFF[6] beschrieben. Die Reaktion zwischen Blei und Natriumdiäthyldithiocarbaminat kann bei Pb-Konzen-

[1] J. Amer. chem. Soc. **76**, 2557 (1954); **78**, 34 (1956).
[2] J. chem. Soc. (Lond.) **1957**, 978—982. Dyson Perrins Lab., Oxford (England).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 448—451 (1957). National Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
[4] C. R. Acad. Sci. **242**, 1477—1479 (1956).
[5] Siehe auch Z. TAMURA und K. KAWAHARA, Jap. Analyst **5**, 559 (1956); vgl. diese Z. **157**, 362 (1957).
[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 321—326 (1957). Hebrew Univ., Jerusalem.

trationen zwischen 0,02 und 0,04 mg/ml heterometrisch in mineralsaurer oder essigsaurer Lösung, einer Lösung von Natriumacetat, ammoniakalischer Citratlösung oder Tartratlösung durchgeführt werden. In allen Fällen erhält man sofort nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes eine maximale optische Dichte, die einige Zeit konstant bleibt. Die Genauigkeit beträgt 0—1%, die Titrationsdauer bei 20° C 8—15 min. Bis zu 99,5% Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Sb^{3+}, Hg^{2+} und Ag^{+} stören die Bleibestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 20 ml einer 0,3—0,7 mg Pb enthaltenden Lösung mit 1—3 ml 1 m Salpetersäure, 3 ml 1 m Essigsäure, 3—5 ml 1 m Citronensäure, 5 ml 1 m Phosphorsäure, 1—10 ml, m Na-Acetatlösung oder mit einer Mischung aus 5 ml konz. Ammoniaklösung und 1—10 ml 1 m Na-Citrat- oder K-Tartratlösung und titriert heterometrisch mit 0,001—0,002 m Diäthyldithiocarbaminatlösung bis zur maximalen Trübung. Bei Gegenwart von Ca, Sr, Ba, Mg, $\leqq 99\%$ Al, Cr und Fe wird die Titration in Salpetersäure durchgeführt. Bei größeren Al-Mengen muß eine konz. Na-Acetatlösung, bei Anwesenheit von Fe müssen Tripoly- oder Pyrophosphate anwesend sein. Bei Gegenwart von Zn, Mn, Cd, Cu, Hg, Ag, Ni und $< 90\%$ Co wird in KCN-haltiger Acetatlösung titriert. Sb kann durch ammoniakalische Tartratlösung maskiert werden. HILDEGARD PLUSKAL

Für die colorimetrische Mikrobestimmung von Zirkonium empfehlen K. KIMURA und H. SANO[1] Phenylfluoron (= 2,3,7-Trihydroxy-9-phenylfluoron). Bei der Reaktion entsteht eine rote kolloidale Lösung, die durch Cyclohexanol stabilisiert werden kann. Das Beersche Gesetz gilt bis zu 0,7 ppm Zr. Es stören mehr als 0,02 ppm Ge^{4+} und Sn^{4+}, 0,05 ppm Ti^{4+}, 0,1 ppm F^{-}, 0,3 ppm Fe^{3+}, 0,4 ppm Sb^{3+}, 0,5 ppm $C_2O_4^{2-}$, 1 ppm HPO_4^{2-} und 10 ppm As^{3+}. — *Ausführung.* Weniger als 20 ml der Probelösung mit maximal 40—50 μg Zr versetzt man mit so viel Salzsäure, daß die Lösung nach dem Zusatz der anderen Stoffe 0,1 n daran wird, verdünnt auf 20 ml und fügt 10 ml Äthanol, 5 ml Cyclohexanol und 10 ml der Reagenslösung (0,6 g Phenylfluoron + 5 ml 0,1 n Salzsäure im Liter) hinzu. Dann verdünnt man im 50 ml-Meßkolben zur Marke, schüttelt um, läßt 2 Std stehen und mißt die Lichtabsorption in einer 1 cm-Zelle bei 540 mμ gegen dest. Wasser als Vergleichslösung. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. G. DENK

Zum Nachweis geringer Mengen von Wismut benutzt M. FUJIMOTO[2] in Fortführung früherer Arbeiten[3] die Bindung des orangegelben Thioharnstoff-Komplexes an einen stark sauren Kationenaustauscher. — *Ausführung.* Auf eine weiße Tüpfelplatte werden einige Körnchen des Austauschers in H-Form (z. B. Dowex 50W-X8, am besten jedoch ein selbst hergestelltes, zu 2,5% mit Divinylbenzol vernetztes Harz) gebracht. Man fügt 1 Tropfen der Probelösung, deren Neutralsalzgehalt niedriger als 0,5 n sein soll, hinzu, rührt mit einem Glasstäbchen um und läßt mindestens 10 min stehen. Dann versetzt man mit 1 Tropfen gesättigter wäßriger Thioharnstofflösung und beobachtet nach etwa 10 min die Orange- oder Gelborangefärbung der Harzkörner mit einer Lupe (etwa 20facher Vergrößerung). Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 μg Bi, die Grenzkonzentration beträgt $1:4 \cdot 10^5$. Außer durch Vanadate, Chromate und Uranylsalze wird der Nachweis durch andere Kationen und Anionen fast gar nicht gestört. R. KLEMENT

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 80—83 (1957). Univ. Tokyo (Japan).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 83—87 (1957). Univ. Tokyo (Japan).

[3] FUJIMOTO, M., vgl. diese Z. **157**, 279, 363, 371, 375 (1957); **159**, 58 (1957), wo auf weitere Literatur hingewiesen ist.

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Über verbesserte bzw. neu eingeführte Methoden zur Bestimmung der Kennzahlen des Rohmontanwachses, die zu seiner Beurteilung besonders geeignet sind, berichten W. Schaak und D. Födisch[1]. *Zur Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl* wird 1 g der Probe in 60 ml eines Gemisches aus 96%igem Äthanol und Xylol (1 : 1) gelöst, die erhaltene Lösung 10 min unter Rückfluß erhitzt (Dampfbad) und nach Zusatz von 1,5 ml 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung über einer Heizplatte und einer weißen Unterlage (man legt unmittelbar vor der Titration ein Blatt weißes Papier auf die nicht allzu heiße Heizplatte) mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Nach der Bestimmung der Säurezahl gibt man noch genau 25 ml der Kalilauge zu der austitrierten Lösung, erhitzt am Rückflußkühler 2 Std zum Sieden, verdünnt mit 70 ml Äthanol, erhitzt nochmals zum Sieden, titriert die heiße Lösung mit 0,5 n wäßriger Salzsäure bis zum Farbumschlag und gibt noch einen Überschuß von 1,5—2,0 ml der Säure hinzu. Es wird erneut zum Sieden erhitzt (10 min), danach über einer Heizplatte und einer weißen Unterlage mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge zurücktitriert. Blindversuche werden entsprechend durchgeführt. Die *Esterzahl* erhält man durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl. — *Zur Bestimmung des Glührückstandes* (Asche) werden 3 g gemahlenes Rohmontanwachs in einem glasierten Porzellantiegel (Höhe etwa 35 mm, oberer ⌀ 42 mm, unterer ⌀ 18 mm) über kleiner Flamme vorsichtig verbrannt. Anschließend wird der Tiegel im Muffelofen 30 min bei 550—600° C geglüht. (Die Glühtemperatur darf 600° C nicht überschreiten, damit sich vorhandene Alkalisalze nicht verflüchtigen.) Nach einer Abkühlungszeit von 1 Std 5 min wird ausgewogen. — *Benzolunlösliches (mechanische Verunreinigungen)*: 10 g der gemahlenen Probe werden in einer getrockneten und dann gewogenen Papierpatrone im Extraktionsapparat nach Graefe 2 Std mit Benzol extrahiert. Anschließend wird die Patrone getrocknet und gewogen. — *Acetonlösliches, 20° C (Montanharzgehalt)*. Das Rohmontanwachs wird fein gemahlen und durch ein Prüfsieb von 0,10 mm Maschenweite (DIN 1171) gesiebt. Man schüttelt 1 g der Probe in einem Zentrifugenglas genau 2 min mit 7 ml Aceton, zentrifugiert anschließend 1 min bei 1300 U/min, spült durch vorsichtiges Schwenken die noch im oberen Teil des Gläschens haftenden Wachsreste hinunter und zentrifugiert erneut (2 min) bei der angegebenen Geschwindigkeit. Die überstehende Flüssigkeit wird in ein Porzellanschälchen abgegossen, der Rückstand ein 2. Mal mit 7 ml Aceton in der beschriebenen Weise extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft, der Eindampfrückstand bei 100—110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Acetonlösliche ist temperaturabhängig, daher ist die angegebene Arbeitstemperatur einzuhalten. — Außerdem wird zur Beurteilung der Qualität von Rohmontanwachs noch die Bestimmung des Steigschmelzpunktes[2], des Erstarrungspunktes am rotierenden Thermometer[2], der Viscosität bei 90° C (im Kugelfallviscosimeter nach Höppler) und des Paraffinunlöslichen nach W. Schuch und J. Metzger[3] empfohlen. Nach den angegebenen Analysenmethoden werden gut reproduzierbare Werte erhalten. K. Machner

[1] Fette u. Seifen **59**, 30—35 (1957). VEB Braunkohlenwerk „Gustav Sobottka", Röblingen am See und Univ. Halle-Wittenberg.

[2] Zerbe, C.: „Mineralöle und verwandte Produkte", S. 383, 1097. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1952.

[3] Lissner, A., und A. Thau: Chemie der Braunkohle, 3. Aufl., Band II, S. 532 ff., VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle 1953.

Zur Bestimmung der funktionellen Gruppen in Erd-(Mineral-)Wachsen (besonders in Torfwachsen) geben A. SUNDGREN und V. T. RAUHALA[1] geeignete Arbeitsvorschriften. Es handelt sich um die Bestimmungen der Säure-, Verseifungs-, Hydroxyl- und Carbonylzahl, die zur Charakterisierung der genannten Stoffe dienen können. Bei Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen ist die potentiometrische Titration der visuellen Titration mit Farbstoffindicatoren vorzuziehen. Die Verseifungsreaktion ist bei den Erdwachsen keine vollständig verlaufende Reaktion; sie führt vielmehr zu einem von den Versuchsbedingungen abhängigen Gleichgewicht. Die verschiedenen für die hochmolekularen Torfwachse gefundenen Zahlen sind keine absoluten Werte, sie sind aber trotzdem zur Charakterisierung und Identifizierung dieser Produkte geeignet. Die Methoden sind möglicherweise auch für andere Naturprodukte, wie z. B. Montanwachs, anwendbar. — *Ausführung. Säurezahl.* Man löst 1 g Probe in einem Gemisch von 30 ml Benzol und 120 ml Äthanol, erhitzt 5 min unter Rückfluß auf dem Dampfbade, kühlt auf 30 –40° C und titriert unter Verwendung eines Titrimeters (potentiometrisch) mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge genau bis zum p_H-Wert 9. — *Verseifungszahl.* Die wie oben erhaltene Lösung der Probe wird mit 20 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge 3 Std am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf neutralisiert man mit alkoholischer Schwefelsäure (1 T. konz. Schwefelsäure in 5—10 T. Äthanol) bis p_H 3 und titriert anschließend potentiometrisch mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge, wobei zwei Wendepunkte erhalten werden. Der erste Wendepunkt entspricht der Neutralisation der starken Säure (H_2SO_4), der zweite der Neutralisation der freigewordenen hochmolekularen schwachen Säuren. Die Verseifungszahl wird aus der Differenz der beiden Werte berechnet. Die Resultate der beiden Methoden stimmen mit den theoretischen Werten (geprüft an Salicylsäure bzw. Äthylbenzoat) und untereinander besser überein, als die nach R. PSCHORR, J. PFAFF und W. BERNDT[2], sowie nach E. J. FISCHER[3] erhaltenen Zahlen. — *Hydroxylzahl.* Das empfohlene Verfahren ist eine leichte Abänderung der Arbeitsweise von M. FREED und A. M. WYNNE[4]. Man versetzt 0,1 g Probe in einer 25 ml-Proberöhre mit genau 2 ml einer 12 gew.-%igen Lösung von Essigsäureanhydrid in trockenem redestilliertem Pyridin, erhitzt bis zum Sieden und dann genau 1 min länger, kühlt und verdünnt mit 5 ml CO_2-freiem Wasser. Man spült mit 10 ml Wasser und mit 2 mal 10 ml Äthanol in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, verdünnt mit 50 ml Äthanol und titriert mit 0,1 n wäßriger Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt. In der Probe von vornherein anwesende Säuren sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. — *Carbonylzahl.* Zur Bestimmung dient die etwas abgeänderte Methode von T. W. FINDLEY und J. B. BROWN[5]. Man löst 0,2 g Probe in 20 ml warmem Toluol, versetzt mit 20 ml frisch bereiteter 0,3 n Hydroxylaminhydrochloridlösung, kocht 7 min auf dem Dampfbad, kühlt auf 65° C und titriert potentiometrisch auf p_H 3 mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge. Dann kocht man nochmal 7 min, titriert mit der Lauge weiter und wiederholt dies, wenn nötig, ein drittes Mal. Ein Blindwert der Reagentien wird gleichzeitig bestimmt. Der Titer der $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung ist unmittelbar vor dem Versuch durch potentiometrische Titration mit der 0,1 n alkoholischen Kalilauge auf p_H 3 festzustellen. A. KURTENACKER

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 7—9 (1957). State Inst. of Technical Res., Helsinki (Finnland).

[2] Z. angew. Chem. **34**, 334 (1921).

[3] Laboratoriumsbuch für die technischen Wachs-, Harz- und Ölgemenge, S. 64—65. Verlag W. Knapp, Halle (Saale) 1942).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 278 (1936).

[5] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 291 (1953).

Erdölprodukte. *Arsenspuren in Erdöldestillaten* bestimmen N. C. Maranowski, R. E. Snyder und R. O. Clark[1] nach nasser Verbrennung der Kohlenwasserstoffe durch Umwandlung des Arsens in Arsenwasserstoff, Überführung in die gelbe Verbindung mit Quecksilberbromid nach Gutzeit und reflektometrische Ausmessung der dabei auf Filtrierpapier entstehenden Flecke. Es kann noch 1 Teil Arsen in 10^9 Teilen Probe bestimmt werden. Im Bereich von 0,1—0,5 μg As beträgt die Standardabweichung 0,020—0,025 μg As. Von Fremdmetallen stört nur Antimon in Mengen über 100 μg. — *Ausführung.* In einem mit Rührwerk und zwei Rückflußkühlern versehenen Dreihalskolben (500 ml) fügt man zu einer 0,1—0,5 μg As enthaltenden Erdöleinwaage (höchstens 100 g) 25 ml konzentrierte Schwefelsäure und 5 ml Salpetersäure (D. 1,42) und rührt heftig zunächst 30 min ohne, darauf $2^1{}_2$ Std mit allmählich gesteigerter Erwärmung, wobei man jedesmal 1 ml Salpetersäure nachfüllt, sobald sich die Reaktionsmischung dunkel zu färben beginnt. In derselben Weise setzt man die Oxydation fort, nachdem man einen der beiden Rückflußkühler entfernt hat, damit sich die nichtoxydierte leichtsiedende Fraktion vollständig verflüchtigen kann. Man gibt hierauf 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd und notfalls weitere Salpetersäure dazu, bis schließlich die Flüssigkeit farblos oder nur leicht getönt bleibt. Nach dem Verdünnen mit 75 ml Wasser und 10 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung kocht man bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein. — Zur *AsH_3-Entwicklung* spült man die aufgeschlossene Probe mit 35 ml Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben, stellt in einen Thermostat von 50° C, fügt 20 ml Isopropylalkohol, 5 ml 15%ige Kaliumjodidlösung, 1 ml 40%ige Zinn(II)-chloridlösung in Salzsäure (D. 1,19) und 3 g kurz mit heißer konz. Salzsäure aktivierte Zinkgranalien hinzu und setzt das Absorptionsröhrchen auf, welches zur Entfernung von Schwefelwasserstoff einen mit Bleiacetatlösung (17,5 g krist. Salz — 5 ml Eisessig in 100 ml) getränkten und darüber einen trockenen Wattebausch enthält und durch Plexiglasflanschen (6 mm Durchlaß) abgeschlossen wird, zwischen denen ein auf bekannte Weise mit Quecksilberbromid imprägniertes Scheibchen Filtrierpapier mit Teflon-Dichtungen eingespannt ist. Bei 50° C saugt man 30 min lang mittels eines Vakuums von 190 $\pm$ 5 mm Hg den AsH_3haltigen Wasserstoff durch das Papierscheibchen. Die Färbung mißt man im Vergleich zu einem unbenutzten $HgBr_2$-Papierblättchen bei 400 mμ (Beckman-DU-Spektrophotometer mit Zusatzgerät zur Messung von diffuser Reflexion). Zur Auswertung stellt man sich mit bekannten As-Mengen eine Eichkurve her. Bei sehr geringem Arsengehalt im Erdöl (unter 2 Teilen in 10^9 Teilen Probe) setzt man bei der Gutzeitreaktion etwas gemessene Standard-As-Lösung hinzu, um eine besser meßbare Färbung zu erhalten. Um Fehler durch As an den Wandungen der benutzten Glasgeräte zu vermeiden, kocht man diese mehrere Stunden mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (50 : 10 Vol.) aus. Der Arsengehalt der Reagentien ist durch eine Blindbestimmung zu ermitteln. F. Neumann

Zur Bestimmung von Gesamtschwefel in Petroleumprodukten haben C. C. Hale, E. R. Quiram, J. E. McDaniel und R. F. Stringer[2] die verschiedenen Variationen der Lampenmethode[3,4,5] ergänzt und zu einem neuen Verfahren zusammen-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 353—357 (1957). Gulf Res. & Developm. Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 383—388 (1957). Esso Res. and Engng. Co., Linden, N. J.; Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex.; Esso Res. Labs., Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La. (USA).

[3] Amer. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, D 1266—55 T.

[4] Quiram, E. R.: Analyt. Chemistry **27**, 274 (1955); vgl. diese Z. **149**, 453 (1956).

[5] Zahn, V.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 543 (1937); vgl. diese Z. **120**, 343 (1940).

gefaßt, das sich für Routineanalysen in Petroleumlaboratorien eignet. Die Probe wird in einem synthetischen Gemisch aus Sauerstoff und Kohlendioxyd verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden in 3%iger Wasserstoffperoxydlösung absorbiert. Anschließend wird der Sulfatgehalt der Absorptionslösung entweder konduktometrisch, nephelometrisch oder gewichtsanalytisch ermittelt. Zur konduktometrischen Bestimmung muß die Petroleumprobe bleifrei sein. Die Nephelometrie wird sowohl für gebleite als auch bleifreie Proben empfohlen, deren Schwefelgehalt zwischen 1 ppm und 0,06% liegt. — Die Originalarbeit enthält eine ausführliche, mit 3 Abbildungen versehene Arbeitsvorschrift. K. Machner

D. H. Desty und B. H. F. Whyman[1] prüfen *die Anwendbarkeit der Gaschromatographie zur Bestimmung von Verunreinigungen in Petroleumfraktionen* und teilen die relativen, auf n-Pentan bezogenen Retentionsvolumina von 38 Paraffinen, 6 Aromaten, 13 Cyclopentanen, 5 Cyclohexanen, 5 weiteren gesättigten Cycloparaffinen, 9 Alkenen, 2 cyclischen Olefinen, 3 cyclischen Diolefinen, 3 Alkansulfiden, 2 cyclischen Sulfiden und 2 Thiophenen mit. Unter Verwendung der Apparatur von A. T. James und A. J. P. Martin[2] dienen als stationäre Phasen n-Hexatriacontan (Trennung im wesentlichen nach den Dampfdruckunterschieden) und ein Gemisch aus den o- und p-Isomeren des Benzyldiphenyls (Trennung im wesentlichen nach Strukturunterschieden) auf Celite 545 (Johns Manville Corp.) aufgetragen. Da die Siedepunkte der untersuchten Substanzen zwischen 30° C und 150° C liegen, erweist sich eine Arbeitstemperatur von 78,5° C als günstig, die Fließgeschwindigkeit variiert von 10—50 ml/min (entspricht Änderungen in den relativen Retentionsvolumina von höchstens 2%), die Retentionszeiten liegen so zwischen 1 und 90 min. Eine kühlbare, U-förmige Capillare am Austritt der Gasdichtenwaage dient zum Auffangen einzelner Fraktionen und erlaubt massenspektroskopische Untersuchungen. Werden aus den Ergebnissen der n-Hexatriacontansäule die Siedepunkte als Funktion der Logarithmen der relativen Retentionsvolumina aufgetragen, so ergeben sich für n-Paraffine und Aromaten zwei nahezu gerade Linien, die darauf hinweisen, daß die stationäre Phase vorwiegend nach den Dampfdrucken der Komponenten trennt. Werden die Logarithmen der relativen Retentionsvolumina von der gleichen Säule als Funktion von der anderen Säule aufgetragen, ergeben sich für homologe Reihen ebenfalls gerade Linien, die in gewissem Umfang zu qualitativen Analysen unbekannter Gemische herangezogen werden können. — Die gewonnenen Ergebnisse werden zur Spurenbestimmung in 2 Isooctanproben benutzt. Mit Hilfe massenspektrometrischer qualitativer Analysen und gaschromatographischer Aufnahmen von Eichmischungen gelingt es u. a. 0,165 ± 0,02 Mol-% niedrig siedende Bestandteile (2,3-Dimethylpentan, 3-Methylhexan, 2-Methylhexan und 0,022 ± 0,01 Mol-% höher siedende Komponenten (C_7-Naphthene, wahrscheinlich Methylcyclohexan und Paraffine) zu bestimmen. D. Jentzsch

Über die Trennung und Identifizierung der Schwefelverbindungen in einem unter 100° C siedenden Petroleumdestillat berichten H. J. Coleman, N. G. Adams, B. H. Eccleston, R. L. Hopkins, L. Mikkelsen, H. T. Rall, D. Richardson C. J. Thompson und H. M. Smith[3]. Um Zersetzung der im Rohöl vorhandenen Schwefelverbindungen zu vermeiden, wird das Öl (Wasson, Texas) einer isothermen Destillation unterworfen. Durch destillative und adsorptive (Aluminiumoxyd) Fraktionierung gelingt in der Fraktion vom Siedebereich 0—100° C der Nachweis

[1] Analyt. Chemistry **29**, 320—329 (1957). British Petroleum Co., Ltd., Sunbury-on-Thames, Middlesex (England).

[2] James, A. T., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **63**, 144 (1956); vgl. diese Z. **154**, 439 (1957).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1380—1384 (1956). Bureau of Mines, Bartlesville, Okla.

von *Methanthiol, Äthanthiol, 2-Thiapropan, 2-Propanthiol, 2-Methyl-2-propanthiol, 2-Thiabutan, 1-Propanthiol, 3-Methyl-2-thiabutan, 2-Butanthiol, 2-Methyl-1-propanthiol, 3-Thiapentan, 2-Thiapentan, 1-Butanthiol, 3,3-Dimethyl-2-thiabutan und 2-Methyl-2-butanthiol* in Mengen von 0,00003% bis 0,005%. Thiophen konnte nicht nachgewiesen werden, ist jedoch möglicherweise in mit dieser Methode nicht mehr erfaßbarer Menge vorhanden. — Die isotherme Destillation (100° C) erfolgt in inerter Atmosphäre in einer dampfbeheizten Kolonne. 108 kg kontinuierlich destilliertes Rohöl ergeben 8,45% Destillat, das auf Grund der Prüfung nach der Methode von H. J. Coleman, C. J. Thompson, H. T. Rall und H. M. Smith[1] hinsichtlich der Zusammensetzung der Schwefelverbindungen bis 200° C thermisch stabil ist. Durch „Toppen" dieses Destillats bis 38° C bei Atmosphärendruck werden Methanthiol, Äthanthiol und 2-Thiapropan abgetrennt. Aus dem Rückstand (6,85%, bezogen auf Rohöl) gewinnt man die Schwefelverbindungen durch Adsorption an Aluminiumoxyd (H-41). Man läßt das Destillat — gefolgt von etwa dem gleichen Volumen Isopentan — durch eine mit Eiswasser gekühlte Säule (Gewichtsverhältnis Al_2O_3 : Destillat = 1:1) laufen und verdrängt anschließend die Schwefelverbindungen mit Äthylalkohol. Nach mehrmals wiederholter Adsorption — zur Abtrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe — werden schließlich 0,035% Konzentrat (bezogen auf Rohöl) erhalten, das bei Atmosphärendruck einer Semimikrodestillation unterworfen wird. — Man entnimmt etwa 40 Fraktionen, in denen mit Hilfe von Ultrarotspektrogrammen, unter Heranziehung von Vergleichsubstanzen, die beschriebenen Schwefelverbindungen nachgewiesen werden. (Eine ausführliche Zusammenstellung der quantitativen Zusammensetzung enthält das Original.) Zur Bestimmung von Methanthiol, Äthanthiol und 2-Thiapropan trennt man diese zunächst durch Destillation zwischen 9 und 28° C aus 3 Liter Rohöl ab. Man erhält 2 Fraktionen, in denen der Thiolgehalt durch amperometrische Titration sowie der Sulfidgehalt durch UV-Absorption des Jodkomplexes[2] bestimmt werden. Fraktion 1 enthält Methanthiol, Fraktion 2 ein Azeotrop Äthanthiol-2-Thiapropan vom Siedepunkt 26—27° C. K. Gassner

Bestimmung von Chemikalienrückständen in behandelten Getreideprodukten. *Zur photometrischen Bestimmung von Schwefelkohlenstoffrückständen* benutzt C. L. Dunning[3] im wesentlichen die von W. K. Lowen[4] angegebene Arbeitsweise. Die Getreideprobe wird mit Salzsäure (1 : 1) aufgeschlossen, der Schwefelkohlenstoff im Luftstrom verflüchtigt und in einem abgeänderten Viles-Reagens aufgefangen. Die entstandene gelbe Farbverbindung [Kupfer(II)-diäthyldithiocarbaminat] wird bei der Wellenlänge ihres Absorptionsmaximums (425 mμ) gemessen. — *Ausführung.* 20 g der Getreideprobe werden in einen 1 l-Rundkolben, der mit 3 Aufsätzen versehen ist, eingebracht. Der Hauptaufsatz trägt einen Liebig-Kühler, an den nacheinander 3 Absorptionsröhrchen, eine leere 10 bis 20 l-Flasche und ein Aspirator angeschlossen werden. Zwei Absorptionsröhrchen werden bis zu einer Höhe von etwa 3 cm mit Glasperlen gefüllt und mit je 5 ml einer Lösung von 1 ml Diäthylamin, 20 ml Triäthanolamin und 0,05 g Kupferacetat in 1 l 85—100%igem Äthylalkohol beschickt. Das erste Röhrchen enthält 5 ml 10%ige Bleiacetatlösung (zur Absorption von H_2S). Die beiden Seitenaufsätze tragen ein Lufteinlaßrohr (Siedecapillare) und einen Tropftrichter, der mit 150 ml Salzsäure (1 : 1) beschickt wird. Alle Verbindungen werden mit Glycerin abgedichtet. Man saugt einen langsamen Luftstrom

[1] Ind. Engng. Chem. **45**, 2706 (1953).

[2] Hastings, S. H.: Analyt. Chemistry **25**, 420 (1953); vgl. diese Z. **146**, 221 (1955).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 168—171 (1957). Diamond Alkali Comp., Painesville, Ohio (USA).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1846 (1951); vgl. diese Z. **136**, 461 (1952).

(20—25 ml/min) durch die Apparatur, läßt die Salzsäure langsam zu der Getreideprobe fließen, erhitzt zum Sieden und kocht die Lösung 30 min. Anschließend entleert man beide Absorptionsgefäße in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht mit je 5 ml Alkohol nach, füllt mit Äthanol zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 425 mμ gegen eine Blindlösung. — Enthält die Probe weniger als 1 ppm Schwefelkohlenstoff, wird das erste der beiden Absorptionsröhrchen in einen 10 ml-Meßkolben entleert. Mit der (farblos gebliebenen) Reagenslösung des zweiten Röhrchens wird nachgewaschen und zur Marke aufgefüllt, worauf man wie oben mißt. Im Konzentrationsbereich über 25 ppm wird zur Absorption des Schwefelkohlenstoffes an Stelle der beiden Absorptionsgefäße eine mit 80 ml Isopropanol beschickte Gaswaschflasche an die Apparatur angeschlossen. Die Waschflasche taucht in eine Kältemischung aus Aceton und Trockeneis. Nach beendeter Destillation spült man die Absorptionsflüssigkeit in einen 100 ml-Meßkolben über, erwärmt auf Raumtemperatur und füllt mit Isopropylalkohol zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (1—10 ml) der Lösung wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 25 ml abgeänderter Reagenslösung versetzt [man löst 0,060 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ in 50 ml Wasser, fügt 20 ml Triäthanolamin und 10 ml Diäthylamin hinzu und verdünnt mit Isopropylalkohol auf 1000 ml] und mit Isopropylalkohol zur Marke aufgefüllt. Man läßt das Reaktionsgemisch 10 min stehen und mißt die Extinktion bei 425 mμ. Die für die Konzentrationsbereiche unter und über 25 ppm gesondert anzufertigenden Eichkurven folgen dem Beerschen Gesetz. Beleganalysen zeigen, daß etwa 90% der eingesetzten Schwefelkohlenstoffmenge wiedergefunden werden. K. Machner

Eine weitere Abänderung der Dithiocarbaminatmethode von W. K. Lowen[1] zur *Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Getreideerzeugnissen* ist von G. E. Keppel und V. E. Munsey[2] angegeben worden. Sie unterscheidet sich von der obigen Abänderung nur geringfügig. Die Unterschiede bestehen darin, daß auch für höhere CS_2-Gehalte keine Absorption in Isopropanol für CS_2 vorgesehen ist, daß das Reagens von Viles geringfügig angeändert ist und daß 3 ml Bleiacetatlösung statt 5 ml zur H_2S-Absorption vorgelegt werden. Weiterhin ist der Dreihalskolben durch einen Zweihalskolben mit vertikaler Lufteinleitung ersetzt. Die Belüftungszeit ist auf 45 min herabgesetzt.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff in behandelten Getreideerzeugnissen geht L. L. Ramsey[3] von 100 g Weizen oder Mehl, bzw. 50 g Kleie oder Keimen aus, die in einer Mischung aus 530 g dest. Wasser, 60 ml n Schwefelsäure und 10 ml 20%iger Phosphorwolframsäure suspendiert und in dieser Mischung erhitzt werden. Auf den Kolben ist ein Rückflußkühler aufgesetzt, der mit Wasser von 55—65°C gespeist wird. An den Kühler schließen sich zwei Péligotrohre mit Aceton an, die beide im Eisbad stehen. Durch die Apparatur wird ein langsamer Luftstrom (25—30 ml/min) gesaugt. Das etwa in den Getreideerzeugnissen vorliegende CCl_4 wird in dem Aceton absorbiert und nach G. W. Rogers und K. K. Kay[4] mit dem Fujiwara-Reagens (40 ml dest. Wasser und 0,48 ml 15%ige Natronlauge mit Pyridin auf 100 ml aufgefüllt) bei 530 mμ bestimmt. Das Verfahren liefert die eingesetzten Mengen praktisch vollständig wieder und erweist sich den Verfahren mit trockener Erhitzung gegenüber überlegen. Der Zusatz an Säure und Phosphorwolframsäure fördert die Zerstörung der organischen Substanz und damit die

[1] Vgl. Fußnote [4] S. 68.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 171—174 (1957). Food and Drug Admin., Minneapolis, Minn. u. Washington 25, D. C. (USA).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 175—180 (1957). Ford and Drug Admin., Washington 25, D. C. (USA).

[4] J. ind. Hyg. Toxicol. **29**, 229 (1947).

Freilegung des gesuchten CCl_4. Die Empfindlichkeit der Methode wird mit 0,1 mg CCl_4 in 100 g angegeben. Innerhalb der 4 gewöhnlich angewendeten Getreidebekämpfungsmittel (CS_2, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_4Br_2$) ist das Verfahren für CCl_4 spezifisch.

L. Acker

D. A. Mapes und S. A. Shrader[1] schlagen zur *Bestimmung von flüchtigen Halogenverbindungen, wie Tetrachlorkohlenstoff, Äthylendichlorid, Äthylendibromid* vor, die Getreideprodukte mit Wasser zu kochen, wobei die obigen Halogenverbindungen zusammen mit Wasserdampf entweichen. Zur quantitativen Bestimmung der Halogenverbindungen wird der Dampfstrom durch ein Verbrennungsrohr geleitet. In der Vorlage bestimmt man das Gesamthalogenid (Chlorid + Bromid) nach Volhard und das Bromid allein nach I. M. Kolthoff und H. Yutzy[2]. Die Differenz gibt das vorhandene Chlor. Hat man in einer besonderen Probe den Tetrachlorkohlenstoff nach Ramsey[3] bestimmt, so ergibt die Differenz von dem Gesamtchlor den Gehalt an Äthylendichlorid. In Zusatzversuchen wurden von den angewandten Mengen Äthylendichlorid bei Weizen zwischen 94 und 102%, bei Korn zwischen 73 und 110% wiedergefunden, für Äthylendibromid betrugen die Ausbeuten bei Weizen 74—92%, bei Mehl 72—87%. — Die *Apparatur* besteht aus einem Destillationskolben von 1000 ml Inhalt mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler. Darauf folgt ein Verbrennungsrohr mit Platinkontakt sowie ein Absorptionsgefäß mit Glasfritte. — *Arbeitsweise.* 100 g Getreide werden mit 500 ml Wasser, 10 ml 6n Schwefelsäure und 10 ml 20%iger Phosphorwolframsäure in den Destillationskolben eingebracht. Hierauf wird das Verbrennungsrohr auf 900° C erhitzt und der Absorber mit 25 ml Absorptionslösung, die je Liter 10 g Natriumcarbonat und 10 g Natriumformiat enthält, beschickt. Sodann erhält man den Inhalt des Destillationskolbens unter Einleiten von Sauerstoff (40 ml/min) 1 Std lang im Sieden, spült anschließend die Absorptionslösung in einen 100ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Zur Bestimmung von Chlorid und Bromid werden 25 ml davon mit 1 ml Salpetersäure und einem Überschuß an 0,02 n Silbernitratlösung versetzt, auf 5—10 ml eingeengt und abgekühlt. Nach Zugabe von 1 ml gesätt. Eisenammonalaunlösung und 1 ml Nitrobenzol titriert man mit 0,02n Rhodanidlösung zurück. Zur Bestimmung von Bromid werden 50 ml obiger Absorptionslösung mit 2 ml 30%iger NaCl-Lösung, 1 ml 6n Salzsäure und einigen Tropfen Methylrotlösung versetzt und mit 20%iger Natronlauge neutralisiert. Dann gibt man 5 ml Phosphatpuffer (30%ige Lösung von prim. Natriumphosphat) und 10 ml 1n Hypochloritlösung (0,1n in bezug auf KOH) hinzu, erhitzt zum Sieden und kocht nach Zugabe von 10 ml 35%iger Natriumformiatlösung weitere 2 min. Nach dem Abkühlen werden einige Tropfen 1%ige Natriummolybdatlösung, 1 ml 5%ige KJ-Lösung, 1 ml 5%ige KF-Lösung und 25 ml 6n Schwefelsäure hinzugefügt und das frei gewordene Jod wird mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung mit 1%iger Stärkelösung als Indicator titriert.

Über die Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff, Äthylendichlorid und -dibromid in Getreideprodukten berichten auch H. W. Conroy, V. E. Munsey und L. L. Ramsey[4]. Die Verff. entfernen die genannten Verbindungen aus dem Getreide durch Darüberleiten eines Luftstromes, absorbieren die Halogenverbindungen in einer Vorlage mit Dioxan-Äthanolamin und bestimmen sie nach Reduktion mit Natrium durch Titration nach Volhard. Die für Äthylendichlorid gefundenen Werte liegen

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 180—185 (1957). The Dow Chemical Company, dland, Mich. (USA).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 75 (1937); vgl. diese Z. **113**, 452 (1938).

[3] Vgl. das vorhergehende Referat.

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 185—189 (1957). Food and Drug Administ., Kansas City und Washington (USA).

zwischen 96 und 107%. — *Arbeitsweise.* Zur Abtrennung der flüchtigen Halogenverbindungen wird die von L. L. RAMSEY[1] beschriebene Apparatur verwendet. Nur werden die zur Absorption dienenden 2 Péligot-Rohre mit je 6 ml chlorfreiem Dioxan-Äthanolamingemisch (5 : 1) beschickt und auf 5—10°C gekühlt. Man leitet 1 Std lang einen Luftstrom über die Getreideprodukte, spült dann den Inhalt der Péligot-Rohre in einen 125 ml-Schliffkolben und wäscht mehrmals mit je 4 ml Äthanolamin nach. Hierauf kocht man 1 Std am Rückfluß (bei Abwesenheit von Äthylendichlorid und -dibromid ist dies nicht notwendig), setzt nach Abkühlen 0,2 g (mit Äther abgespültes) Natrium hinzu und kocht weitere 30 min. Dann neutralisiert man den Inhalt des Kolbens mit Salpetersäure (1 : 1), fügt davon noch einen Überschuß von 5 ml zu und filtriert nach Zugabe einer gemessenen Menge 0,02n $AgNO_3$-Lösung. Das Filtrat wird mit 2 ml gesätt. Ferrialaun-Indicatorlösung versetzt und mit 0,02n Rhodanidlösung zurücktitriert. Die Berechnung von CCl_4 und $C_2H_4Cl_2$ erfolgt wie in einem vorhergehenden Referat angegeben. Ist $C_2H_4Br_2$ vorhanden, so führt man auch eine Bromidbestimmung durch (vgl. S. 70). G. KAINZ

Die Bestimmung des Gesamtbroms in mit Methylbromid oder Äthylendibromid behandelten landwirtschaftlichen Produkten gelingt nach D. A. MAPES und S. A. SHRADER[2], indem man die Bromide mit Äthanolamin hydrolysiert und nach Abdampfen des Alkohols den Rückstand mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd verascht. Der Bromgehalt wird dann nach einem Standardverfahren bestimmt. — *Ausführung.* 1. *Mit Äthylendibromid behandelte Materialien.* 5 g der Probe werden mit 20 ml Alkohol und 5 ml Äthanolamin versetzt und 3 Std am Rückflußkühler im Wasserbad gekocht. Die Lösung spült man mittels Alkohols in einen 100 ml-Nickeltiegel, versetzt mit etwa 5 Plätzchen NaOH, dampft den Alkohol im Dampfbad ab, setzt 10 g festes NaOH zu, erwärmt erst vorsichtig und erhitzt dann im Muffelofen langsam auf 600°C. Zur besseren Oxydation der organischen Anteile setzt man etwas H_2O_2 zu. Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze in 75 ml Wasser, neutralisiert teilweise mit 50 ml 6n Salzsäure, kocht zum Vertreiben der Peroxyde und engt die Lösung auf 100—125 ml ein. Anschließend filtriert man, stellt mit 6n Salzsäure und 20%iger Natronlauge den p_H-Wert auf den Umschlagspunkt von Methylrot ein, versetzt mit 5 ml NaH_2PO_4-Lösung und 5 ml Hypochloritlösung und kocht 1—2 min auf. Dann fügt man 5 ml Natriumformiatlösung[3] hinzu, kocht 2 min und verfährt weiter nach[3]. Mit den Chemikalien ist ein Blindversuch anzustellen. — 2. *Mit Methylbromid behandelte Proben.* 5 g der Substanz (25 g bei Material mit über 80% H_2O) versetzt man in einem 100 ml-Nickeltiegel mit 25 ml einer Lösung, die durch Lösen von 37 ml Äthanolamin und 7,9 g NaOH in 1 l Alkohol hergestellt worden ist, und läßt mindestens 2 Std stehen (am besten über Nacht). Dann vertreibt man den Alkohol im Dampfbad und verfährt weiter wie unter 1 beschrieben. — Beleganalysen zeigen, daß zwischen 80—90% der zugesetzten Mengen wiedergefunden werden. — *Anorganisches Bromid* bestimmt man direkt nach der Methode von S. A. SHRADER, A. W. BESHGETOOR und V. A. STENGER[4]. H. ZIMMER

Eine schnelle flammenphotometrische Kupferbestimmungsmethode wird von H. F. MASSEY[5] für die *Untersuchung von Pflanzengewebe* vorgeschlagen. Etwa

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 175 (1957); vgl. diese **Z. 159**, 69 (1957).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 189—191 (1957). The Dow Chem. Comp., Midland, Mich. (USA).

[3] Vgl. MAPES, D. A., und S. A. SHRADER: J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 180 (1957); vgl. diese **Z. 159**, 70 (1957).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 1 (1942).

[5] Analyt. Chemistry **29**, 365—366 (1957). Univ. Lexington, Ky. (USA).

5 g Pflanzengewebe (nicht mehr als 200 μg Kupfer enthaltend) werden zusammen mit 40 ml Salpetersäure in ein 400 ml-Becherglas gegeben. Wenn die Schaumbildung aufhört, wird das Becherglas zugedeckt und über Nacht auf einer mäßig erwärmten elektrischen Platte bis zur Trockne gebracht. Falls viel verkohlte Substanz zurückbleibt, muß dieser Vorgang wiederholt werden. Dann werden 20 ml Salpetersäure und 5 ml Perchlorsäure zugegeben und das Ganze bei starker Erwärmung fast völlig eingedampft. Verkohlt Material beim Sieden der Perchlorsäure, so muß noch mehr Salpetersäure zugesetzt werden. Nachdem alles eingedampft ist, läßt man abkühlen, gibt 20 ml 1n Salzsäure zu und läßt das Ganze eben aufsieden. Danach spült man mit Wasser in einen 500 ml-Schütteltrichter, so daß sich ein Volumen von etwa 200 ml ergibt und schüttelt aus dieser Lösung das Kupfer mit 10 ml einer Dithizonlösung (0,5 g/l) in einem Chloroform-Kerosingemisch (1 : 1) aus. Die organische Phase mit dem Kupfer bleibt, um Verluste durch Verdunsten zu vermeiden, bis unmittelbar vor der flammenphotometrischen Bestimmung im Schütteltrichter. Etwa 2 ml der organischen Phase werden zur flammenphotometrischen Bestimmung mit dem Beckman-DU-Flammenphotometer herangezogen. Gemessen wird die Intensität der Cu-Linie 324,8 mμ mit einem Multiplier bei 0,3 mm Spaltbreite. Zur Anregung benutzt der Verf. eine Knallgasflamme mit 0,18 at H_2-Druck und 1,4 at O_2-Druck. Die aufgestellte Eichkurve erstreckt sich über den Bereich von 0—200 μg Kupfer. Vergleichsanalysen mit der Carbaminatmethode ergeben eine gute Übereinstimmung. Die relative Standardabweichung wird mit ungefähr 2% angegeben.

F. Rosendahl

Zur Bestimmung von Äpfelsäure in Pflanzenmaterial haben A. E. Goodban und J. B. Stark[1] eine Schnellmethode ausgearbeitet. Die Äpfelsäure wird nach einem bereits früher zur Bestimmung von Milchsäure angegebenen Verfahren[2] aus dem wäßrigen Pflanzenextrakt durch Ionenaustauschchromatographie isoliert und im Eluat nach Reaktion mit Schwefelsäure und 2,7-Naphtholdiol colorimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* 2 Austauschersäulen aus Borsilicatglas (Länge 20 cm, äußerer ⌀ 14 mm) werden hintereinander geschaltet. Die obere Säule dient als Kationenaustauscher und wird mit 10 ml einer wäßrigen Aufschlämmung von Dowex 50 (H-Form, 60—100 mesh) beschickt, die untere Säule ist mit 10 ml einer wäßrigen Aufschlämmung von Amberlite IRA-400 (CO_3-Form, 60—80 mesh) bepackt. Ein aliquoter Teil der Probelösung mit nicht mehr als 3 Milliäquivalenten an Gesamtsäure und nicht weniger als 0,008 Milliäquivalenten an Äpfelsäure wird auf die obere Säule gebracht. Nachdem die Lösung beide Säulen durchlaufen hat, wird 3mal mit je 10 ml Wasser nachgewaschen. Man entfernt den Kationenaustauscher, wäscht den Anionenaustauscher noch 3mal mit je 10 ml Wasser und eluiert Milchsäure, Glykol- und Glycerinsäure mit 50 ml 0,25 n $(NH_4)_2CO_3$-Lösung. Anschließend wird die Äpfelsäure mit 49 ml 1 n $(NH_4)_2CO_3$-Lösung vom Harz gelöst, die Lösung im 50 ml-Meßkolben aufgefangen und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (1 ml) des Eluats mit einem Äpfelsäuregehalt von 5—80 μg wird im Reagensglas (25 × 200 mm) vorsichtig mit 6,0 ml 96%iger nitratfreier Schwefelsäure und 0,1 ml 2,7-Naphtholdiollösung (1 g des Reagenses wird in 100 ml 96%iger Schwefelsäure gelöst) versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 20 min im siedenden Wasserbad, läßt abkühlen und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 390 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt (die Blindlösung soll nach dem Erhitzen farblos sein). Eine Eichkurve wird aufgestellt. Im Bereich von 5—80 μg Äpfelsäure folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Fehler

[1] Analyt. Chemistry **29**, 283—288 (1957). Dptm. Agric., Albany, Calif. (USA).

[2] Stark, J. B., A. E. Goodban and H. S. Owens: J. Agric. Food Chem. **1**, 564 (1953).

über 6% verursachen nach der Abtrennung der störenden Stoffe nur Weinsäure, α-Ketoglutarsäure und die Zuckerphosphate. K. Machner

Für die nicht leicht durchführbare Bestimmung von Sulfid in Schwarzlaugen verwendet R. Domanský[1] die schon von H. H. Willard und F. Fenwick[2] vorgeschlagene *potentiometrische Titration* von Sulfid mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, jedoch zum Unterschied zu diesen kein bimetallisches Elektrodensystem, sondern eine Pt-Elektrode als Indicatorelektrode und eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode. Hydroxyd, Carbonat, Sulfit, Thiosulfat, Sulfat und Chlorid sind ohne Einfluß auf die Bestimmung. Als Maßlösung kann außer der ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung wäßrige $HgCl_2$-Lösung dienen. Für etwa 150 mg Na_2S beträgt der mittlere prozentuelle Fehler bei Verwendung von Silbernitrat ± 1,79, bei Verwendung von Quecksilber(II)-chlorid ± 1,49% (gegenüber ± 4,25% bei der gebräuchlichen jodometrischen Methode). Lösungen mit weniger als 28 mg Na_2S/l geben keine gute Übereinstimmung mehr. — *Ausführung.* Man verdünnt 100 ml Schwarzlauge auf das doppelte Volumen und titriert mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (2,5%ig an Ammoniak) oder 0,1 n $HgCl_2$-Lösung. Wegen langsamer Potentialeinstellung wird 2 min nach jeder Zugabe abgelesen. Um Koagulation organischer Substanz zu vermeiden, empfiehlt sich Zusatz von etwas Äthanol.
Nelly Konopik

Ammoniakreste in Phenol-Formaldehydharz kann man nach Y. Ieki[3] mit nur 0,5 g Einwaage mittels der Mikrodiffusionstechnik von E. J. Conway[4] bestimmen. Hierzu wird die Substanz fein gepulvert und in der äußeren Kammer des Diffusionsgefäßes mit 2 ml 40%iger Natronlauge übergossen, während man in die innere Kammer 1 ml Borsäurereagens füllt (10 g Borsäure + 200 ml Alkohol + 10 ml einer 0,033% Bromkresolgrün und 0,066% Methylrot enthaltenden alkoholischen Mischindicatorlösung werden mit Wasser auf 1 l verdünnt). Das Ganze läßt man verschlossen 24 Std stehen. Danach titriert man das Borsäurereagens mit 0,02 n Salzsäure. F. Neumann

Über die Anwendung der Verteilungschromatographie zur Trennung der Säuren, die bei der oxydierenden Zersetzung von Ozoniden der Divinylpolymeren erhalten werden, berichten A. I. Jakubčik und S. K. Zykova[5]. Als Füllstoff für die chromatographischen Säulen (angefertigt in 3 Größen) dient grobporöses Silicagel MSK in 2 Korngrößen (100—170 und 170—200 mesh). Zum Zweck der Adsorptionssenkung wird das Silicagel reichlich mit 10%iger Salzsäure gewaschen. Für das kleine Säulchen werden 7, für das mittlere 25 g Silicagel eingefüllt und mit Chloroform (gesättigt mit Wasser) nachgewaschen. Die Säuregemische (je 2—3 mg, Summe 30—40 mg im kleinen Röhrchen; im mittleren 250—300 mg) werden in einem Gemisch gleicher Volumteile von tert. Amylalkohol und Chloroform gelöst und aufgegossen (0,3 ml auf das kleine, 1,2—1,3 ml auf das mittlere). Zum Eluieren dient eine 10%ige Lösung von n-Butylalkohol in $CHCl_3$ (Butylakohol allein ist ungeeignet, da Esterbildung erfolgt). Eluatanteile von je 3—4 ml werden mit 0,017- oder 0,029 n wäßriger NaOH-Lösung (Phenolphthalein als Indicator) titriert. — Nach diesem Verfahren können chromatographisch folgende Säuren gut getrennt

[1] Chem. Techn. **8**, 731—732 (1956). Bratislava (ČSR).
[2] J. Amer. chem. Soc. **45**, 645 (1923).
[3] Jap. Analyst. **5**, 554—556 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nippon Electric Co., Ltd. (Japan).
[4] Microdiffusion Analysis and Volumetric Error, 3. ed. Crosby, Lockwood & Son Ltd., London (1950).
[5] Ž. prikl. Chim. **29**, 1591—1597 (1956) [Russisch]. Ždanow-Univ., Leningrad.

werden (unter zusätzlichem Druck): *Ameisen-, Essig-, Bernstein-, 1,2,4-Butantricarbon-, 1,2,3-Propantricarbon-* und *1,2,4,6,-Hexantetracarbonsäure*, die zum Teil synthetisiert worden sind. Auf dieselbe Art gelingen auch Trennung und Nachweis der Säuren, die bei der oxydierenden Zersetzung der Ozonide des Natriumdivinylkautschuks auftreten. Je mehr CH_2- und Carboxylgruppen eine Säure enthält, desto langsamer wird sie eluiert. A. v. WILPERT

Zur Titanbestimmung in Polyäthylen verbrennt R. A. ANDUZE[1] die Probe in einer Sauerstoffbombe, trennt das Titan von störenden Begleitelementen durch Fällung an Zirkoniumarsenat ab, entwickelt in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffperoxyd die Orangefärbung und photometriert bei 410 mμ. 0—5 mg Ti werden mit einer Genauigkeit von —1 bis 2% erfaßt. — *Ausführung.* Man verbrennt 1,5 g der Probe (und 2 ml Äthylalkohol parallel dazu als Blindwert) erst im Tiegel, dann in der PARR-Sauerstoffbombe, nimmt in Wasser auf, filtriert, schmelzt den unlöslichen Rückstand mit 0,3 g Kaliumhydrogensulfat und einigen Tropfen Schwefelsäure, löst die erstarrte Schmelze in Wasser und vereinigt diese Lösung mit dem Filtrat. Nach dem Ansäuern mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure dampft man auf etwa 10 ml ein. In einem 30 ml-Zentrifugenglas verdünnt man die Probe auf 20 ml, versetzt mit 1 ml 0,1 m Zirkoniumsulfatlösung [2,83 g $Zr(SO_4)_2$ in 100 ml 2,4n Salzsäure] und 1 ml 1,5 m Arsensäurelösung und zentrifugiert nach 3 min. Die überstehende Flüssigkeit dekantiert man in ein Zentrifugenglas, das 1 ml Zirkoniumsulfatlösung enthält. Man läßt 3 min stehen, zentrifugiert und verwirft die überstehende Flüssigkeit. Die Fällung wäscht man mit 10 ml Waschlösung (1 ml 1,5 m Arsensäurelösung mit 2,4n Salzsäure auf 100 ml verdünnen), zentrifugiert und verwirft die überstehende Flüssigkeit. Die Fällung löst man in 2,5 ml konz. Schwefelsäure nacheinander in den zwei Zentrifugengläsern und überführt in einen 25 ml-Meßkolben. Man darf mit nicht mehr als 15 ml Wasser nachspülen. Man fügt 5 ml 3%iger H_2O_2-Lösung zu, verdünnt zur Marke und photometriert gegen die gleichbehandelte Blindprobe bei 410 mμ. Die Herstellung der Eichkurve ist im Original beschrieben. K. BRODERSEN

Zur Bestimmung der Estergruppen in Polyacryl- und Polymethacrylestern hydrolisieren A. JA. DRINBERG, A. D. JAKOVLEV und Z. S. SOKOLOVA[2] die Polyester der Acrylsäure und Methacrylsäure unter Druck mit einer 2 n KOH-Lösung in einem Benzol-Alkoholgemisch und bestimmen anschließend die Verseifungszahl; die Methode wurde an einer großen Zahl polymerer Ester der Acryl- und Methacrylreihe (C_1—C_8) mit einem Molekulargewicht von 50000—100000 sowie an Copolymeren mit Styrol, Methacrylsäure und anderen Monomeren erprobt, wobei die Versuchsfehler 1% nicht übersteigen. — *Arbeitsweise.* In eine 190 mm lange Ampulle von 17 mm Durchmesser und 2—3 mm Wandstärke bringt man 0,15—0,20 g genau abgewogenes Polymeres und löst es in 3 ml Benzol. Zu der homogenen Lösung fügt man aus einer auf 0,005 ml genauen Bürette 2,0—2,5 ml einer alkoholischen Ätzkalilösung, die rund 250 g/l KOH enthält. Man lasse die Base hierbei nicht an der Glaswand entlang tropfen, sondern man schüttle; sollte sich eine trübe Lösung bilden, erwärmt man leicht bis zur Aufklärung, die aber manchmal nicht eintritt. Dann schmilzt man zu und stellt schräg geneigt oder vertikal in einen Thermostat; gleichzeitig setzt man 2 Blindversuche ohne Polymeres an. Polyacrylate bis C_4 verseift man bei 120° C, Polymethacrylate bis C_4 bei 160° C, höhere Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate bei 140° bzw. bei 180° C. Die Hydrolyse ist nach 3—4 Std beendet, was man daran erkennt, daß sich aus dem Gemisch kein unlösliches polyacryl-methacrylsaures Kalium mehr abscheidet. Dann werden 4—5 ml Wasser

[1] Analyt. Chemistry **29**, 90—91 (1957). Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio (USA).

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 26 (1957) [Russisch]. Techn. Inst. Lensovet, Leningrad.

zugesetzt, der Niederschlag durch leichtes Erwärmen gelöst und mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Durch Vergleich der gefundenen Verseifungszahl mit der theoretischen kann man auf die Reinheit oder den quantitativen Gehalt an Ester im Polymeren schließen. W. Böhm

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen organischer Phosphorverbindungen* (*Tributylphosphat, Diisopropylmethylphosphonat, Diäthylchlorophosphonat* und *Parathion*) haben F. T. Eggertsen und F. T. Weiss[1] die Gutzeitsche Probe in folgender Weise modifiziert: Die in 1 ml Dibutylphthalat gelöste Substanz wird in einer Waschflasche mit einer Lösung von 25—50 mg Lithiumaluminiumhydrid in 3 ml Diäthyläther-Di-n-butyläther-Gemisch (1 : 1) reduziert. Der dabei sich entwickelnde Phosphorwasserstoff wird mit einem Luftstrom (100 ml/min) zunächst durch eine mit Wasser beschickte Waschflasche gesaugt und dabei genügend befeuchtet, danach durch ein Papierfilter, das zuvor mit einer 0,1 m Silbernitratlösung in 95%igem Äthanol getränkt wurde. Das Papier wird in einen eigens konstruierten Halter (Abb. im Original) eingesetzt, der in Verbindung mit einem Spektralphotometer oder Filterphotometer die Transparenz des Papieres während des Gasdurchganges laufend zu messen gestattet. Vor Beginn der Reduktion wird so lange ein feuchter Luftstrom (100 ml/min) durch das Papier geleitet, bis dessen Transparenz konstant (1—2 min) ist. Beim anschließenden Durchleiten des mit Phosphorwasserstoff beladenen Luftstromes scheiden sich dunkel gefärbte Reduktionsprodukte auf dem Papier ab, die dessen Transparenz vermindern. Nach Beendigung der Reduktion, d. h. der Phosphorwasserstoffentwicklung bleibt die Transparenz konstant (5 min). Ihre Gesamtänderung ist von der Art und Menge der jeweils reduzierten Phosphorverbindung abhängig, so daß bei quantitativen Messungen für jede Substanz eine spezielle Eichkurve aufzustellen ist. Verff. benutzen eine ziemlich langwellige Meßstrahlung (625 mμ), um eine photochemische Reduktion des Silbersalzes auszuschließen. Blindwerte werden in analoger Weise, jedoch ohne Zusatz der Analysensubstanz zum Reduktionsgemisch erhalten. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt sicher unterhalb 0,2 μg P. Anorganische Phosphate reagieren nicht oder nur sehr schwach. Bei der Reduktion von Parathion wird die zur Befeuchtung des Luftstromes dienende Waschflasche mit verdünnter Natronlauge beschickt, um den störenden Schwefelwasserstoff zu absorbieren; es ist jedoch das gleiche Ergebnis erhalten worden wie ohne diese Maßnahme.

Zur Bestimmung der aktiven Insecticidgehalte kommerzieller Insektenvertilgungsmittel — *Hexachlorcyclohexan* (BHC), *Dichlordiphenyltrichloräthan* (DDT), *Dichlordiphenyldichloräthan* (TDE), „*Lindane*“ (γ-BHC), „*Ovex*“ (p-Chlorphenyl-p-chlorbenzolsulfonat) — ist nach I. R. C. McDonald und C. C. Watson[2] ein *Differentialverfahren der Infrarotanalyse* geeignet, bei welchem zur exakten Kompensation der Absorption dritter Partner eine Küvette mit variabler Schichtdicke benutzt wird, die die jeweilige Komponente in bekannter Konzentration enthält. Die Verff. untersuchen zunächst die optimalen instrumentellen Bedingungen für die Extinktionsmessung und Kompensation und geben dann Arbeitsvorschriften für die Bestimmung einzelner Komponenten in verschiedenen Insecticiden an. Diese Vorschriften sind ebenso wie die Angaben zur Meßtechnik und über die Extinktionskoeffizienten dem sehr ausführlichen Original zu entnehmen. Die Verff. benutzen ein Doppelstrahlspektrometer, Perkin-Elmer, Modell 21, mit NaCl-Optik. Bei den zahlreichen Beleganalysen werden relative Standardabweichungen von 0,3—2,4% angegeben. H. Specker

[1] Analyt. Chemistry **29**, 453—455 (1957). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 339—346 (1957). Dominion Lab., Wellington (New Zeal.).

Mit der Bestimmung von Benzolhexachlorid (I) in Anwesenheit größerer Mengen von Pentachlorcyclohexen (II) nach der Methode von G. Armstrong, F. R. Bradbury und H. Standen[1] befassen sich erneut F. R. Bradbury und H. Standen[2], nachdem J. Sternburg und C. W. Kearns[3] darauf hingewiesen haben, daß die genannte Methode nicht hinreichend spezifisch für I ist, da auch II sowie mehrere nicht insecticid wirkende Stoffe (z. B. Benzol, Chlorbenzol) auf diese Reaktion ansprechen. Die Verff. stellen demgegenüber fest, daß die genannten Stoffe nicht stören; auch bei II ist bis zu Mengen von 100 μg keine Störung beobachtbar. Zur weiteren Klärung erörtern die Verff. den Reaktionsablauf der Methode von Armstrong u. Mitarb[1]. Hierbei wird die Probe, die I und II enthält, zunächst nitriert und anschließend hydrolysiert. I ergibt Trichlorbenzol, II Tetrachloradipinsäure. Macht man nun die Lösung alkalisch und schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff aus, so geht nur das Reaktionsprodukt von I in die organische Phase, während das von II in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Die neuerliche Nitrierung des Reaktionsproduktes von I, gefolgt von einer Hydrolyse, ergibt Chlordinitroresorcin, dessen gelbe Farbe in sodaalkalischer Lösung colorimetrisch bestimmbar ist. G. Kainz

L. C. Mitchell[4] hat seine Untersuchungen über chlorierte organische Schädlingsbekämpfungsmittel[5] fortgesetzt und berichtet über die *papierchromatographische Trennung und den Nachweis von technischem DDT* (ein Gemisch aus 65—73% 4,4′-Dichlordiphenyltrichloräthan, 19—21% 2,4′-Dichlordiphenyltrichloräthan und Spuren verwandter Verbindungen sowie Verunreinigungen), *p,p′-DDT* (4,4′-Dichlordiphenyltrichloräthan), *DDA* (4,4′-Dichlordiphenylessigsäure), *DDD (TDE, Rhothan)* (4,4′-Dichlordiphenyldichloräthan), *DDE* (4,4′-Dichlordiphenyldichloräthylen), *4,4′-Dichlorbenzophenon* und *2,4′-Dichlorbenzophenon*. Die bereits beschriebenen Untersuchungsmethoden werden beibehalten. Zur Trennung der genannten Verbindungen werden die folgenden 4 Lösungsmittelsysteme empfohlen: Raffiniertes Sojabohnenöl-Äthyläther (1:199) bzw. Dimethylcyanamid-Äthyläther (20:80) als stationärer Phase in Verbindung mit Aceton-Wasser (70:30), 2-Methoxyäthanol(Methylcellosolve)-Wasser (70:30) oder Pyridin-Wasser (55:45) bzw. 2,2,4-Trimethylpentan als beweglicher Phase. Als Nachweisreagens eignet sich eine 0,85%ige Silbernitratlösung, die 5% 2-Phenoxyäthanol und 25% Äthylalkohol enthält. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Lösungsmittelsysteme werden ausführlich in der Originalarbeit diskutiert.

In einer weiteren Mitteilung beschreibt L. C. Mitchell[6] die papierchromatographische Trennung und den Nachweis von *Aldrin* (1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endo,exo-5,8-dimethanonaphthalin), *DDE*, *Dieldrin* (1,2,3,4,10,10-Hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo,exo-5,8-dimethanonaphthalin), *DDT*, *Lindan* (γ-Hexachlorcyclohexan), *Methoxychlor* [1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-methoxyphenyl)-äthan], *Perthan* [1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-äthylphenyl)äthan] und *Rhothan*. Unter Verwendung von Dimethylcyanamid-Äthyläther (20:80) als stationärer und 2,2,4-Trimethylpentan bzw. farblosem

[1] Ann. appl. Biol. **38**, 555 (1951); siehe auch F. R. Bradbury und H. Standen: J. Sci. Food Agric. **5**, 252 (1954).

[2] Chem. and Ind. 1957, 140. Imperial Chemical Industries Ltd., Widnes (England).

[3] J. econ. Entomol. **49**, 548 (1956); siehe auch C. W. Kearns: Annual. Rev. Entomol. **1**, 135 (1956).

[4] J. Assoc. off. agricult. Chemists **39**, 980—985 (1956). Food and Drug Administration, Dpm. of Health, Education, and Welfare, Washington 25, D. C. (USA).

[5] Mitchell, L. C., (und W. I. Patterson): vgl. diese Z. **140**, 58 (1953): **141**, 385 (1954); **144**, 72 (1955); **145**, 152 (1955); **147**, 385 (1955); **155**, 150 (1957); **157**, 68 (1957).

[6] J. Assoc. off. agricult. Chemists **39**, 985—990 (1956).

Mineralöl als beweglicher Phase wird zunächst eine Gruppentrennung durchgeführt. Aldrin und DDE (Gruppe I), Dieldrin und DDT (Gruppe II) bzw. Lindan, Perthan, Rhothan und Methoxychlor (Gruppe III) werden anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittelsystem [stationäre Phase: Raffiniertes Sojabohnenöl-Äthyläther (1:199 oder 1:99), mobile Phase: Methanol-Wasser (85:15)] weiter isoliert. Der Nachweis auf dem Chromatogramm erfolgt mit der oben angegebenen $AgNO_3$-Lösung. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Analyse kann auf ausführliche Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden. K. Machner

Der Wassergehalt von Dieldrin und Aldrin läßt sich nach K. F. Sporek[1] mit der Karl Fischer-Methode störungsfrei bestimmen. Die Endpunktsfeststellung ist nur bei den reinen Stoffen visuell möglich, bei technischen Produkten dagegen besser elektrometrisch vorzunehmen.

Das Verhalten von E 605 an 18 Adsorbentien mit 9 Solventien haben W. Paulus und H. J. Mallach[2] untersucht, um den Nachweis dieses Wirkstoffes in Gemischen zu spezifizieren. Der Einzelversuch wurde mit 145 µg E 605 durchgeführt, die Eluate wurden in Fraktionen von 30—35 ml aufgefangen und nach 2 Methoden (Diazo- und Phosphorsäuremethode) untersucht, um vielleicht eintretende Verseifung des Esters feststellen zu können. Die Säulenchromatographie erwies sich als hervorragendes Hilfsmittel auch bei analytischen Arbeiten mit E 605. Aus den zahlreichen Einzelergebnissen seien die folgenden hervorgehoben. Am vollständigsten läßt sich E 605 aus Benzin adsorbieren; Äther und Chloroform eluieren am stärksten. Aus Äther können nur Aluminiumoxyd Woelm neutral und Carbo medicinalis das E 605 adsorbieren; aus Chloroform besonders Florisil. Für die Elution genügen, außer bei Tetrachlorkohlenstoff, 1—3, höchstens 4 Fraktionen. Gar keine Adsorption von E 605 zeigten Amberlite, Cellulosepulver, Dowex, Magnesiumcarbonat, Permutit, Saccharose, Talcum und Wofatit 24. Bei kombinierten Säulen würde man also einen dieser Stoffe, am besten Saccharose, Cellulose oder Dowex zuoberst schichten und damit eine weitgehende Vorreinigung von E 605-Lösungen in Benzin erzielen. W. Fischer

Die mögliche Störung des Nachweises von Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat (E 605, Parathion) nach P. R. Averell und M. V. Norris[3] durch Sulfonamide untersuchen W. Paulus und H. J. Mallach[4]. Wie die Versuche zeigen, ergeben sämtliche handelsübliche Sulfonamide mit Ausnahme von Prontosil störende Färbungen, die sich von der mit E 605 erhaltenen Färbung in Absorptionsmaxima und Intensität nur unwesentlich unterscheiden. Aristamid, Sulfaguanidin, Sulfanilamid, Eubasin, Eleudron, Globucid, Pyrimal und Gantrisin, deren gemeinsames Absorptionsmaximum 540 mµ (E 605 555—560 mµ) beträgt, gehorchen dabei dem Beerschen Gesetz von 1—300 µg/50 ml. Albucid und Talendron ergeben Trübungen bzw. trübe Verfärbungen. — *Eine Trennung der Sulfonamide von E 605* gelingt durch Wasserdampfdestillation in neutralem Milieu. Man findet etwa 85% der vorliegenden Menge E 605 unzersetzt im Destillat und etwa 1—2% unzersetzte Substanz im Rückstand. Sulfonamide, die in alkalischem und essigsaurem Milieu größtenteils wasserdampfflüchtig sind, gehen dabei nur in sehr geringen Mengen über. Eine weitere Trennmöglichkeit besteht außerdem noch in einer Benzinextraktion (des Wasserdampfdestillates). Die Sulfonamide sind in Benzin bei Raumtemperatur meist unlöslich. Nur Eubasin löst sich sehr wenig.

[1] Analyst **81**, 728—730 (1956). Plant Protection Ltd., Yalding, Kent (England).
[2] Arzneimittel-Forsch. **6**, 766—767 (1956). Univ. Bonn.
[3] Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237, 238 (1951).
[4] Arzneimittel-Forsch. **6**, 636—638 (1956). Univ. Bonn.

Bei Siedetemperatur sind Aristamid und Albucin sehr wenig, Gantrisin wenig und Eubasin gut löslich. Der E 605-Lösungsvermittler hat auf die Benzinlöslichkeit der Sulfonamide keinen Einfluß. K. GASSNER

Das Kontaktinsecticid Endrin läßt sich nach K. NEUHAUS[1] polarographisch bestimmen, wenn in einer Grundlösung polarographiert wird, die aus gleichen Teilen 0,1 n Kaliumchloridlösung in 50%igem Isopropylalkohol und reinem Isopropylalkohol hergestellt ist, und wenn bei 50° C und bei einer Tropfzeit von 2,5 sec gearbeitet wird. Auch Lithiumchlorid ist als Leitsalz geeignet, doch muß dann gepuffert werden. Zweckmäßig wird im von Luft abgeschlossenen Gefäß unter Stickstoff polarographiert, nachdem der Sauerstoff während 10 min durch Stickstoff vertrieben ist, der mit Grundlösung gesättigt worden ist. Die Auswertung erfolgt am besten durch Vergleich mit einer Blindprobe und einem dritten Polarogramm bei bekanntem Zusatz von Endrin. In einem 30%igen Präparat (mit Talkum) wurden 30,8% gefunden. Emulsionen müssen zuvor in Benzol mit Aluminiumoxyd behandelt werden. Nach Abdampfen des Benzolextraktes und Aufnehmen in Isopropylalkohol werden dann mit dieser Methode ebenfalls gute Ergebnisse erhalten. Aldrin, Isodrin und Dieldrin sind ohne Einfluß auf das Polarogramm. Die Bestimmung wird in 10 ml Lösung entsprechend 30 mg Endrin vorgenommen.
K. CRUSE

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Basische organische Wirkstoffe aus verschiedenen Arzneimitteln wurden von F. RUNGE, H.-J. ENGELBRECHT und H. FRANKE[2] mit Hilfe von Disulfimiden isoliert, charakterisiert und quantitativ bestimmt. Im wesentlichen wurde 4,4′-Dichlordiphenyldisulfimid verwandt. [Zu 26,8 g (= 0,5 Mol) Ammoniumchlorid in 700 ml Wasser werden unter Rühren bei 0—5° C 233,0 g (= 1,1 Mol) p-Chlorbenzolsulfochlorid in 210 ml Aceton innerhalb 45 min zugefügt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 30%ige Natronlauge zugetropft, bis der p_H-Wert 8—9 bleibt. Nach 3 Std steigert man die Temperatur auf 25° C und tropft weiter Natronlauge zu, bis keine mehr aufgenommen wird (~ 200 ml). Nach Abdestillieren des Acetons kristallisiert beim Abkühlen der Lösung das Natriumsalz des Disulfimids aus, das meist so angewandt werden kann. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und mit Aktivkohle gekocht (Fp 298—300° C). Das freie Imid wird mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes gefällt. Um das Kochsalz abzutrennen, wird der getrocknete Niederschlag in Äther aufgenommen und nach Abdunsten des Äthers aus Benzol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Fp 205—206° C]. — Zur Salzbildung mit den Aminen werden entweder die freien Basen in Äther oder Aceton mit dem Imid umgesetzt, oder man läßt die Hydrochloride in wäßriger Lösung mit dem Natriumsalz des Imids reagieren. Verff. beschreiben die Salze von 35 Aminen, wie *Antihistaminen, Sulfonamiden, Alkaloiden* usw., mit 4,4′-Dichlordiphenyldisulfimid. *Thiantan* und *Hexamethoniumbromid* werden durch Fällen mit 3,4,3′,4′-Tetrachlordiphenyldisulfimid gravimetrisch bestimmt. Hierbei fügt man zu der erhitzten wäßrigen Lösung des Wirkstoffes solange eine heiße Lösung von Natriumdisulfimid, bis nichts mehr ausfällt, kocht kurz auf und läßt 2 Std stehen. Der Niederschlag wird im Gooch-Tiegel gesammelt, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Methode ist genauer als die titrimetrische Bestimmung mit Silbernitrat. EVA NEUHAUS

[1] Chemiker-Ztg. **80**, 851—854 (1956). Bds.-Anst. Land- u. Forstw., Braunschweig.
[2] Pharmazie **12**, 8—13 (1957); Univ. Halle und VEB Hydrierwerk Rodleben.

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium carbonicum in Schwefelsalben gibt M. Šaršúnová[1] eine Methode an, bei der die Isolierung des Calciumcarbonats nicht erforderlich ist. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Schwefelsalbe werden mit 3—6 ml konz. Salzsäure bis zum Zerfließen der Probe gekocht. Man läßt abkühlen (die Lösung enthält suspendiert noch Reste von ungelöstem Schwefel), neutralisiert mit 20%iger Natronlauge gegen Methylorange als Indicator, stellt durch weitere Zugabe von Natronlauge auf p_H 12 ein und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Die erhaltene Lösung wird mit 0,1 m Äthylendiamintetraacetatlösung unter Verwendung von Murexid als Indicator in üblicher Weise titriert. Das Ende der Titration ist durch einen Farbumschlag von Rot nach Blauviolett deutlich zu erkennen. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. — *Für die Bestimmung von Cyanwasserstoff im Bittermandelwasser* empfiehlt M. Šaršúnová[1] den Ersatz der Methode nach Liebig-Denigès durch die Titration mit 0,1 m Nickelsulfatlösung, deren Titer komplexometrisch eingestellt wird (Murexid als Indicator). — Etwa 25 g Bittermandelwasser (genau gewogen) werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit der 0,1 m $NiSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag von Cyclamenrot auf Goldgelb titriert. Der Analysenfehler beträgt einige Zehntel Prozente. Mit etwas geringerer Genauigkeit kann die Bestimmung auch im Halbmikromaßstab (5 g Einwaage) durchgeführt werden. K. Machner

Die Analyse des Quecksilber(II)-amidochlorids (unschmelzbares Präzipitat, $HgNH_2Cl$) führen D. Kőszegi und M. Tornyos[2] nach der von ihnen entwickelten *bromatometrischen Methode*[3] durch. Man setzt zunächst das $HgNH_2Cl$ mit NaOH zu HgO, NaCl und NH_3 um und oxydiert dann das freigesetzte Ammoniak: $2NH_3 + 3NaOBr = 3NaBr + 3H_2O + N_2$. Ein Mol $HgNH_2Cl$ ist demnach drei Oxydationseinheiten äquivalent. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt ± 0,1 bis ± 0,17%. Die Verff. weisen darauf hin, daß die Methoden von E. Rupp, K Müller und O. Lemke[4] und von E. Rupp und K. Lehmann[5], die auf der Umsetzung des $HgNH_2Cl$ mit den Komplexbildnern Thiosulfat bzw. Jodid beruhen und bei denen die freigesetzte Natronlauge acidimetrisch titriert wird, fehlerhafte Resultate liefern, weil das gleichzeitig gebildete Ammoniumsalz zu Laugeverlusten führt. — *Ausführung.* Man wägt in einen 300 ml-Bromierungskolben nach Schulek (trägt einen Tropftrichter mit dicht sitzendem Schliff) 0,16—0,18 g des zu untersuchenden $HgNH_2Cl$ ein, läßt aus einer Bürette 40 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung zufließen, fügt 1,5 g Kaliumbromid zu, setzt den Hahntrichter mit Schliff auf, läßt aus diesem 10 ml 2 n Salzsäure zufließen und wartet 10 min bis zur vollständigen Lösung des $HgNH_2Cl$-Bodenkörpers. Jetzt gibt man 16 ml 2 n Natronlauge zu, schüttelt durch, bis alles im Luftraum des Kolbens befindliche Brom gebunden ist, läßt 20 min im Dunkeln stehen, gibt 1,5 g Kaliumjodid, 20 ml 2 n Salzsäure und nach 5 min 0,5 g Natriumhydrogencarbonat zu und titriert das freigesetzte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. 1 ml der Kaliumbronatlösung ≙ 8,403 mg Hg NH_2 Cl.

K. Brodersen

Ein Analysenschema zur Identifizierung von Barbitursäuren (BS) wurde von G. Schwenker[6] ausgearbeitet. — *1. Gruppenreaktion.* Man löst oder schüttelt 10 mg

---

[1] Pharmazie **12**, 33—35 (1957). Kreis-Kontroll-Laboratorium der Medika in Bratislava (Tschechoslowakei).

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 59—63 (1957). Univ. Szeged (Ungarn).

[3] Kőszegi, D., und É. Salgó: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 333 (1955); vgl. diese Z. **154**, 282 (1957).

[4] Apotheker-Ztg. **42**, 329 (1926).

[5] Pharmaz. Ztg. **52**, 1014 (1907).

[6] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1957**, 238—240. Techn. Hochsch., Karlsruhe.

der nach bekannten Methoden isolierten Substanz in 0,4 ml 1%iger methanolischer Kobaltnitratlösung und gibt 0,1 ml 10%ige methanolische Piperidinlösung zu. BS und Diphenylhydantoin geben Violettfärbung. Andere Stoffe, die ebenfalls positiv reagieren, sind durch den Trennungsgang bereits abgeschieden. — *2. Permanganatreaktion (P-R).* Man versetzt 2 ml der gesättigten wäßrigen Lösung der freien BS, die durch Erhitzen einer Substanzprobe mit Wasser und Filtrieren nach dem Erkalten gewonnen wird, mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung 1:1000. Bei ungesättigten BS wechselt die Farbe in der Kälte innerhalb einer Minute nach Gelb, wobei sich die Lösung trübt (+). — *3. Denigès-Reaktion (D-R).* Man erhitzt einige Milliliter der wäßrigen BS-Lösung zum Sieden und gibt 1 Tr. des nach DAB 6 (s. Diäthylbarbitursäure) hergestellten modifizierten Reagenses nach Denigès zu. Nicht N-methylierte BS ergeben sofort einen weißen Niederschlag (+). — Der Analysengang wird folgendermaßen durchgeführt: *P-R* +. Gruppen-F 129—145° C. *D-R* +. *F 133—134° C* (nach anderen Literaturangaben *138—140° C*): *Allylisopropyl-BS. F 137—138° C*: *Allylisobutyl-BS. F 138—140° C*: *Allylcyclopentenyl-BS.* Diese 3 BS können papierchromatographisch identifiziert werden[1]. *F 129 bis 132° C*, Bromnachweis positiv: *Isobutylbromallyl-BS. D-R* —. *F 143—145° C*: *N-Methyl-cyclohexenylmethyl-BS.* Gruppen-*F 170—173° C.* Mit konz. Schwefelsäure höchstens Orange gefärbt, F *170° C*: *Allylcycloheptenyl-BS. F 170—172° C*: *Diallyl-BS.* Mit konz. H_2SO_4 Orangebraun, *F 170—173° C*: *Cyclohexenyläthyl-BS. F 179—182° C*, Br-Nachweis positiv: *Isopropylbromallyl-BS. P-R* —. *F 123° C*: *n-Butyläthyl-BS. F 145° C*: *Dipropyl-BS.* F 173—175° C, D-R +: *Phenyläthyl-BS. F 174—176° C*, D-R —: *N-Methyl-phenyl-äthyl-BS. F 190—191° C*: *Diäthyl-BS. F 290—295° C*: *Diphenylhydantoin.* K. Söllner

Über die Bestimmung von Atophan durch Fällung mit Molybdänsäure, auch in Gegenwart von Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure berichten M. Vietti-Michelina und R. Pilleri[2]. Man löst das zu analysierende Präparat in Wasser mit einem geringen Überschuß an Ammoniak und füllt mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen auf. 10 ml dieser Lösung gibt man tropfenweise in eine zum Sieden erhitzte Mischung von 20 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml Eisessig. Der hierbei ausfallende Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_2N \cdot 2MoO_3 \cdot H_2O$ ist zunächst gelatinös, geht aber nach etwa 4-stündigem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad in eine körnige, leicht filtrierbare Form über. Man wäscht den Filterrückstand mit etwa 250 ml 10%iger Essigsäure bis zum Verschwinden freier Molybdänsäure und trocknet ihn bei 105° C zur Gewichtskonstanz. Durch Multiplikation des erhaltenen Gewichtes mit 0,4488 erhält man das gesuchte Gewicht des Atophans. K. Söllner

---

Berichtigung

In dem Referat über die Arbeit von F. Fehér und K.-H. Sauer[3] über die *Bestimmung von 0,001—0,005% Kohlenstoff in gereinigtem Schwefel* soll der Hinweis in Fußnote 3 heißen: vgl. diese Z. **158**, 61 (1957).

---

[1] Deininger, R.: Arzneimittel-Forsch. **5**, 472 (1955); vgl. diese Z. **151**, 395 (1956).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 324—325 (1956). Univ. Turin (Italien).
[3] Vgl. diese Z. **158**, 66 (1957).